Laboratoriumsbücher

für die

chemische und verwandte Industri

unter Mitwirkung von

Dr. Ferdinand R. v. Arlt, Wien; Dr. H. Bollenbach, Kgl. Keramische Fachschule, Selb i. Bayern; Dr. Fr. Erban, Privatdozent an der Technischen Hochschule Wien; Fabrikdirektor M. Feigensohn, Engis bei Lüttich; Dr. Fritz Frank, Berlin; Dr. A. Frank-Kamenetzky, Wilna (Rußland); Dipl.-Ing. Dr. Ed. Graefe, Chemiker der A. Riebeckschen Montanwerke, Webau; Dr. H. Grosse-Bohle, städt. Chemiker zu Köln; Dr. R. Grünewald, Dortmund; Dr. C. v. Hohorst, Brüssel; Dr. Richard Kissling, Bremen; M. Klar, Hannover; Dr. Ed Marckwald, Berlin; Dr. J. Marcusson, ständ. Mitarbeiter am Kgl. Materialprüfungsamt, Berlin; Dr. Nauss, Betriebschemiker der stadt. Gaswerke, Breslau; Direktor H. Nissenson, Stolberg (Rhld.); Dipl.-Ing. Max Orthey, Aachen; Dr. W Pohl, Stolberg (Rhld.); M. Rosenberg, Koprivnica (Ungarn); Dr. Victor Samter, Berlin; Dr. F. Schwarz, ständ. Mitarbeiter am Kgl. Materialprüfungsamt, Berlin; Dr. Oskar Simon, Chemiker der Firma Schimmel & Co., Leipzig; Dr. R. Tandler, Wien; Dr. L. Tietjens, Leopoldshall-Staßfurt; Dr. J. Tillmans, Leiter des städt. Laboratoriums fur Abwässer, Frankfurt a. M.; Dr. C. Trenzen, Köln; Dr. Urban, Rheinau (Baden)

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

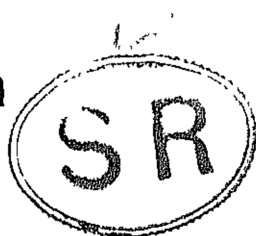
L. Max Wohlgemuth

literarisch-wissenschaftlichem Beirat in der Chemischen Fabrik Th. Goldschmidt, Essen-Ruhr

Band XIII.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp
1910

Laboratoriumsbuch



für die

anorganische Grossindustrie

von

Dr. C. v. Hohorst

Nebst einem Kapitel

Kunstdüngerindustrie

von

Ing.-Chem. Milan Rosenberg

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp
1910



Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Untersuchung und Beurteilung der Brennstoffe 1

Probenahme 1. Feuchtigkeit 2. Aschegehalt 3. Kalorimetrische Bestimmung 3. Koksausbeute und flüchtige Substanzen 8.

Kontrolle der Feuerungen 9

II. Untersuchung und Reinigung des Kesselspeisewassers 11

Probenahme 11. Vollständige Analyse 12. Bestimmung der Härte 13. Bestimmung des zur Reinigung erforderlichen Kalk- und Sodazusatzes 14.

III. Schwefelsäurefabrikation 15

A. Rohmaterialien 15

Pyrite: Feuchtigkeit 16. Schwefel 16. Rückstand 17. Arsen 17. Eisen 18. Blei 18. Kupfer 19. Kalk 20. Magnesia 20. Mangan 20. Zink 21.

Zinkblenden: Feuchtigkeit 21. Schwefel 21. Zink 21. Blei 23 Kupfer 23. Eisen 24. Arsen, Mangan, Kalk und Magnesia 24. Fluor 24. Quecksilber 26.

Gasreinigungsmasse: Feuchtigkeit 26. Gesamtschwefel 26. Glühverlust 26. Bestimmung des nutzbaren Schwefels 26.

Rohschwefel: Feuchtigkeit 27. Schwefel und Rückstand 27. Arsen 28.

Salpetersäure bezw. Natriumnitrat 28

B. Fertigfabrikate: 28

Rohe Schwefelsäure: Gehaltsbestimmung 28. Rückstand 29. Arsen 29. Salpetrige Säure 29. Salpetersäure 29.

Chemisch reine Schwefelsäure: Gehaltsbestimmung 30. Rückstand 30. Salpetersäure 30. Selen 30. Durch Kaliumpermanganat oxydierbare Verunreinigungen 30. Halogenwasserstoffsäuren 30. Schwermetalle und Kalk 31. Ammoniumsalze 31. Arsen 31.

Rauchende Schwefelsäure bezw. Oleum: Gehaltsbestimmung 31. Bestimmung der schwefligen Säure 32. Rückstand 33.

Kiesabbrände: Schwefel 33. Eisen 33. Kupfer 34. Arsen 34. Zink 34.

Geröstete Zinkblende: Gesamtschwefel 34. Sulfidschwefel 34. Sulfatschwefel 35. Zink, Blei, Kalk, Magnesia und Kupfer 35.

Seite

Analyse des bei der Schwefelsäurefabrikation abfallenden Bleisulfates 35

C. Betriebsanalysen 36

Blenden 36. Blenden und Pyrite 36. Nitrose 37. Verluste der Röstöfen 38. Röstgase 38. Endgase 41.

IV. Salpetersäurefabrikation 42

A. Rohmaterialien 42

Natriumnitrat: Feuchtigkeit 43. Chlorid 43. Sulfat 43. Kaliumnitrat 43. Perchlorat 43. Gesamtjodnachweis 43. Nitrat 44.

Schwefelsäure 47

B. Fertigfabrikate 47

Rohe Salpetersäure: Gehaltsbestimmung 47. Untersalpetersäure 48. Chlor 48. Gesamtschwefelsäure 48. Rückstand 48. Qualitativer Jodnachweis 49.

Chemisch reine Salpetersäure. Gehaltsbestimmung 49. Rückstand 49. Schwefelsäure 49. Halogenwasserstoffsäuren 49. Schwermetalle und Erden 49. Jodsäure und Jod. 49.

Nitriermischsäuren 49

C. Betriebsanalysen 50

Bisulfat: Freie Säure 50. Unzersetztes Nitrat 50 Feuchtigkeit 51. Endgase 51.

V. Salzsäure- und Sulfatfabrikation 51

A. Rohmaterialien 51

Steinsalz bezw. Siedesalz: Feuchtigkeit 52. Rückstand 52. Schwefelsäure 52. Eisen, Tonerde, Kalk und Magnesia 52. Kochsalz 52.

Bisulfat und Schwefelsäure 52

B. Fertigfabrikate 53

Rohe Salzsäure: Gehaltsbestimmung 53. Freie Schwefelsäure 53. Gesamtschwefelsäure 53. Arsen 53. Eisen 53. Schweflige Säure 53.

Chemisch reine Salzsäure. Gehaltsbestimmung 54. Rückstand 54. Schwefelsäure 54. Chlor 54. Schweflige Säure 54. Eisen 54. Schwermetalle 54. Kalk 54. Arsen 54.

Sulfat: Feuchtigkeit 55. Rückstand 55. Freie Säure 55. Kochsalz 55. Eisen, Tonerde, Kalk und Magnesia 55. Natriumsulfat 55.

C. Betriebsanalysen 56

Sulfat 56. Endgase 56.

VI. Chlorkalkfabrikation nach Deacon 57

A. Rohmaterialien 57

Gebrannter Kalk 57

Kupferoxyd 58

Chlorgas 58

Seite

B. Fertigfabrikate 58
Chlorkalk: Aktives Chlor 58. Gesamtchlor 58. Absetzfähigkeit 59.
Chlorkalklösung (Bleichflüssigkeit) 59
Herstellung der Arsenlösung 59. Herstellung des Jodzinkstärkepapiers 59

C. Betriebsanalysen 60
Untersuchung des aus dem Zersetzer austretenden Gasgemisches 60. Untersuchung der Feuergase des Vorwärmers 61.

VII. Fabrikation der Ammoniak- und kaustischen Soda 62

A. Rohmaterialien 62
Steinsalz und angereicherte Sole: Chlornatrium 62. Schwefelsäure 62. Eisen, Tonerde, Kalk und Magnesia 62. Bikarbonate des Eisens, Kalks und der Magnesia 63.
Konzentriertes Gaswasser und Ammoniumsulfat: Konzentriertes Gaswasser 63. Ammoniumsulfat: Feuchtigkeit 64. Gehaltsbestimmung 64.
Kalkstein 65

B. Fertigfabrikate 66
Soda: Rückstand 66. Natriumkarbonat 66. Natriumchlorid 67. Natriumsulfat 67.
Kaustische Soda: Probenahme 67. Natriumhydroxyd 67. Natriumkarbonat 67. Natriumchlorid 68.

C. Betriebsanalysen 68
Untersuchung der mit CO_2 gesättigten ammoniakalischen Sole: Kochsalz 68. Freies und gebundenes Ammoniak 68.
Bestimmung des CO_2-Gehaltes der aus den Kalk- und Kalzinieröfen austretenden bezw. in die Bikarbonatkolonnen eintretenden Gase 68
Kontrolle des Fortschreitens der Umsetzung in den Bikarbonatkolonnen 69
Fortlaufende Kontrolle des Wasch- und Trockenprozesses in den Solvay-Nutschtrommeln: Natriumbikarbonat 69. Kochsalz 69.
Bestimmung der gesiebten, für die Ammoniakregeneration bestimmten Kalkmilch 69
Fortlaufende Kontrolle der Ammoniakdestillationskolonnen. Ammoniak 69. Kalküberschuß 70.
Kaustische Soda 70
Sodalösung 70
Kontrolle des Fortschreitens der Kaustizierung . 70
Untersuchung des Kalkschlammes 70
Kontrolle des Fortschreitens der Konzentration der geklärten Lauge in den Vakuumverdampfapparaten 70
Fischsalze: NaOH und Na_2CO_3 71. NaCl 71. Na_2SO_4 71.

Seite

Kontrolle des Fortschreitens der Konzentration in den Schmelzkesseln 71
Einstellen der Schmelze auf Grädigkeit 71
Kunstdüngerindustrie 72
Vorbereitung der Proben 72
Wasserbestimmung 72
Bestimmung des Feinmehlgehaltes 72
Phosphorsäure: In Rohphosphaten, Guanos, Knochenmehlen, Superphosphaten und Präzipitaten 72
Herstellung der Lösungen: Gesamtphosphorsäure 72. Wasserlösliche Phosphorsäure 72. Citratlösliche Phosphorsäure 73. Freie Phosphorsäure 73.
Untersuchung der Lösungen: Phosphorsäure, Molybdänmethode 74. Citratmethode 75. Freie Phosphorsäure, Oxalatmethode 75.
Thomasphosphatmehl: Gesamt-Phosphorsäure 76. Citratlösliche Phosphorsäure 76.
Eisenoxyd und Tonerde 76
Kalk und Magnesia 77
Kohlensäure 77
Schwefelsäure 77
Kieselsäure 77
Fluor- und Kieselsäureverbindungen: Fluor 78. Kieselflußsäure 79. Kieselfluornatrium 80.
Stickstoff: Salpeterstickstoff 80. Ammoniakstickstoff 80. Gesamtstickstoff 81. Organischer Stickstoff 81.
Kali 81
Untersuchung der feuerfesten und säurebeständigen Materialien . . 82
Analyse der Materialien: Kieselsäure 82. Aluminium 83. Titansäure 84. Eisen 85. Mangan 85. Kalk und Magnesia 85. Alkalien 86. Prüfung der Feuerbeständigkeit 86. Tabellarische Zusammenstellung der Segerschen Normalkegel 87. Prüfung der Säurebeständigkeit 91.
Tabellen 92
I. Spezifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler 92
II. Spezifische Gewichte von Salpetersäuren nach Lunge und Rey 96
III. Spezifische Gewichte von reiner Salzsäure nach Lunge und Marchlewski 98
IV. Tabelle für Prozente Schwefel in gerösteten Pyriten und Blenden bei 2 g Einwage 99
V. Volumgewichte von Kochsalzlösungen nach Gerlach 100
VI. Vergleichstabelle der Gehaltsgrade von kaustischer Soda nach Lunge 101
VII. Prozente freier Phosphorsäure, bei Anwendung von 1,6 g Superphosphat und n/2 Lauge 102
VIII. Umrechnung des $Mg_2P_2O_7$ auf P_2O_5 103

I. Untersuchung und Beurteilung der Brennstoffe.

Als Brennstoffe für die anorganische Großindustrie kommen in erster Linie Steinkohlen und Koks, in zweiter Linie Braunkohlen in Frage. Die Untersuchung und Beurteilung dieser Materialien gestaltet sich folgendermaßen:

Probenahme: Eine sorgfältige Probenahme der Kohlen ist unbedingt erforderlich, da nur ein wirklich gutes Durchschnittsmuster überhaupt einen Wert für die Beurteilung der Materialien hat. Für die Probenahme der Kohlen ist vom Verein deutscher Ingenieure zusammen mit dem Internationalen Verbande der Dampfkessel-Überwachungsvereine und dem Verein deutscher Maschinenbauanstalten im Jahre 1899 folgende Vorschrift aufgestellt worden:

Von jeder Einheit (Korb, Karre, Kippwagen usw.) des abgeladenen Brennstoffes wird eine Schaufel voll in ein mit einem Deckel versehenes Gefäß geworfen. Der Inhalt des Gefäßes wird dann zerkleinert, gemischt, quadratisch ausgebreitet und durch die beiden Diagonalen in vier Teile geteilt. Zwei einander gegenüberliegende Teile werden fortgenommen, die beiden anderen wieder zerkleinert, gemischt und geteilt. In dieser Weise fährt man fort, bis eine Probemenge von etwa 10 kg übrig bleibt, die in gut verschlossenen Flaschen untergebracht wird. In gleicher Weise, wie hier gesagt, verfährt man bei der Probenahme der später zu behandelnden Rohmaterialen und Fertigfabrikate. Bei Substanzen feinerer Körnung, wie Salz, Nitrat, Sulfat, Soda u. a., bedient man sich einer Mustersonde von genügender Länge, die man möglichst tief in die Substanz einführt und gefüllt wieder herauszieht und in das zur Probenahme dienende Gefäß entleert. Und zwar benutzt man zu diesem Zweck am besten eine nach Art der Getreidesonden angefertigte Sonde, die man geschlossen in die Substanz einführt und erst dann öffnet und so ein wirkliches Durchschnittsmuster erhält, während die gewöhnlichen offenen Sonden immer mehr von den oberen als von den tieferen Schichten fassen. Was die Probenahme der Säuren anbelangt, so bedient man sich dazu eines einfachen Glashebers, der lang genug sein

muß, um bis auf den Boden des Kesselwagens, Glasballons oder sonstigen Behälters gelangen zu können.

Das so präparierte Kohlemuster wird schließlich in geeigneten Mühlen fein gemahlen und zu folgenden Bestimmungen benutzt:

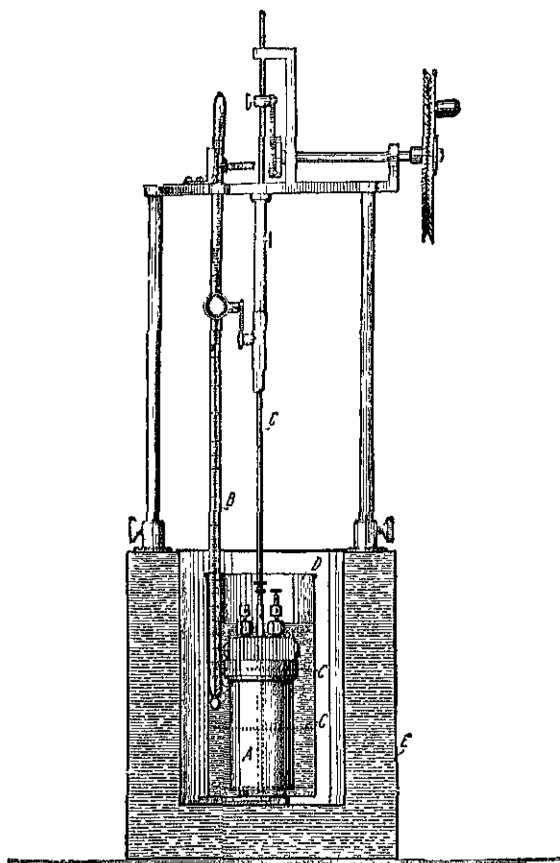


Fig. 1.

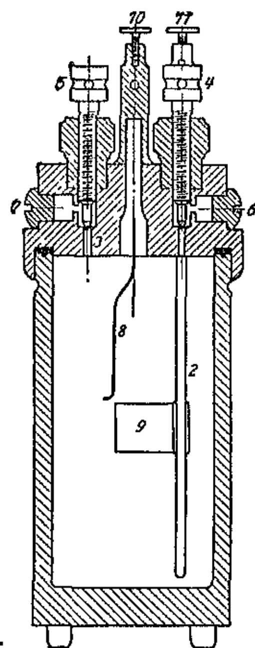


Fig. 2.

Feuchtigkeit: Mindestens 100 g der zu untersuchenden Kohle werden 3 bis 4 Stunden bei 98° in einer Schale getrocknet, die, um den Zutritt der Luft und dadurch bedingte Oxydation möglichst zu verhindern, mit einem Uhrglas bedeckt ist. Bei erdigen Braunkohlen, frisch gelöschtem Koks und anderen Brennstoffen mit hohem Wassergehalt, die sich in diesem feuchten Zustand nicht mahlen lassen, läßt man die Kohle zuvor vollständig lufttrocken werden, d. h. man läßt sie so lange ausgebreitet an der Luft liegen — natürlich ist vorher das Gewicht zu bestimmen —, bis sie kein mechanisch

gebundenes Wasser mehr abgibt, was durch wiederholtes Wägen festzustellen ist, mahlt dann die Probe fein und trocknet schließlich, wie oben angegeben. Aus beiden Resultaten berechnet sich dann der Feuchtigkeitsgehalt der Rohprobe.

Aschegehalt: Diesen erhält man durch Verbrennen von 1 g der Kohle im Platintiegel. Zunächst erhitzt man gelinde bei bedecktem Tiegel, später glüht man stark im offenen Tiegel. Ab und zu rührt man den Tiegelinhalt mit einem Platindraht durch. Den Tiegel selbst stellt man möglichst schräg, um der Luft den Zutritt zu der brennenden Kohle zu erleichtern. Die Backfähigkeit der Asche selbst wird am besten im Betrieb festgestellt.

Eine ausschlaggebende Beurteilung der Brennstoffe ermöglicht, abgesehen von Verdampfungsversuchen, nur die kalorimetrische Bestimmung. Diese wird ausgeführt mittels der in dem Wasserkalorimeter (Fig. 1) sich befindenden Verbrennungsbombe (Fig. 2), und zwar in folgender Weise.

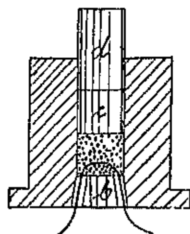


Fig. 3.

Die zu untersuchende Kohle muß vor der kalorimetrischen Bestimmung lufttrocken gemacht werden. Mittels der in Fig. 3 skizzierten Preßform stellt man folgendermaßen ein kleines Brikett her: In die beiden Nuten des konischen Bodenstückes *b* legt man im Bogen einen dünnen Platindraht, drückt dieses Bodenstück in die Preßform hinein, hält es mit den Fingern fest, schüttet bei Steinkohlen 1 g, bei Braunkohlen 2 g der mit einer Handwage abgewogenen Kohle in den Hohlraum, setzt darauf den kleinen Stempel *c* und auf diesen den Stempel *d*. Unter der Presse wird dann der Brennstoff komprimiert. Ist die Substanz zusammengepreßt, so dreht man die Spindel zurück, schiebt die Preßform in die obere Etage der Presse und drückt durch erneutes vorsichtiges Anziehen der Spindel das Brikett aus der Form. Anthrazit und Koks lassen sich nicht in haltbare Form bringen, Koks allein läßt sich außerdem sehr schwer in der Bombe zur Entzündung bringen; man wägt darum Anthrazit als loses Pulver, Koks in eine kleine gewogene Düte aus Wachspapier ein, dessen Verbrennungswärme man vorher bestimmt hat. Das Brikett wird genau gewogen, in das Schälchen 9 der Bombe gebracht — Bombe und Deckel sind mit Rücksicht auf die spätere Wasserbestimmung gut zu trocknen — die Platindrahtenden des Briketts mit der Platinschlaufe 8 und der an Rohr 2 befindlichen Platinschlaufe verbunden und der Deckel auf die Bombe aufgeschraubt. Dabei ist

darauf zu achten, daß die beiden Dichtungsflächen, sowie die Bleidichtung nicht beschädigt werden. Man öffnet nun die Ventile 4 und 5, entfernt die Schrauben 6 und 7 und verbindet die Bombe bei 6 mittels eines Kupferrohres, in das ein kleines Manometer eingeschaltet ist, mit einer Sauerstoffbombe. Um die Luft aus der Bombe zu verdrängen, leitet man zunächst einen langsamen Strom von Sauerstoff hindurch, schließt nach einiger Zeit 5, verstärkt den Sauerstoffstrom und schließt auch 4, wenn das Manometer 20 Atm. Druck anzeigt. Nachdem man noch 6 und 7 verschraubt hat, stellt man die Bombe, wobei man Erwärmen derselben durch die Hand möglichst vermeidet, in das mit 2 l Wasser gefüllte Kalorimetergefäß, verbindet die Polklemmen 10 und 11 mit den Drähten einer Akkumulatorenbatterie und setzt das Rührwerk *C*, am besten durch Motorantrieb, in langsamen Gang.

Zwecks Temperaturausgleichs wartet man etwa $^{1}/_{4}$ Stunde und liest dann von Minute zu Minute mit Hilfe der an dem in $^{1}/_{50}$ °C geteilten Thermometer *B* befindlichen Lupe — am genauesten arbeitet man natürlich mit einem Beckmann-Thermometer — die Temperatur des Kalorimeterwassers ab und notiert die abgelesenen Temperaturen. Dies wiederholt man, bis die Temperaturschwankungen von Minute zu Minute etwa 8 Minuten lang konstant bleiben oder während dieser Zeit überhaupt keine Temperaturdifferenzen zu beobachten sind. (Vorversuch.) Empfehlenswert ist es, den ganzen Apparat, sowie die Flaschen, die das zum Füllen des Kalorimetergefäßes dienende Wasser enthalten, in einem kleinen geschlossenen Zimmer für sich unterzubringen, wodurch die Annehmlichkeit bedingt wird, daß die Temperatur während des Vorversuches von vornherein konstant bleibt.

Nunmehr schließt man mittels des in den Stromkreis eingeschalteten Einschalters den elektrischen Strom, die Kohle wird durch den glühenden Platindraht in Brand gesetzt und das Thermometer beginnt rapid zu steigen. Man beobachtet wieder von Minute zu Minute, bis die Temperatur den höchsten Punkt erreicht hat und wieder zu fallen beginnt. (Hauptversuch.)

Während des Fallens der Temperatur beobachtet man noch weiter 8 bis 10 Minuten lang und mit diesem Nachversuch ist die Bestimmung beendet. Die Bombe wird aus dem Kalorimetergefäß genommen, abgetrocknet und für die Wasserbestimmung vorbereitet. Man multipliziert nun die beobachtete Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers mit dem Wasserwert des Apparates, bringt die unten zu besprechende Korrektur an und erhält so, wenn

man die angewandte Substanz auf die Einheit umrechnet, die Verbrennungswärme der untersuchten Kohle in Kalorien.

Der Wasserwert des Instrumentes wird ermittelt, indem man unter gleichen Bedingungen wie bei den Brennstoffuntersuchungen mehrere Bestimmungen mit einer Substanz von bekannter Verbrennungswärme ausführt und aus den Resultaten den Mittelwert nimmt. Zu diesem Zwecke eignen sich folgende Verbindungen:

Rohrzucker . . .	3955,2	Kal.
Salicylsäure . . .	5269	„
Hippursäure . . .	5668,2	„
Benzoesäure . . .	6322,3	„
Kampfer	9291,6	„

Man habe z. B. ein Brikett von 0,9562 g Hippursäure in der Bombe verbrannt und eine Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers von 2,1742° C einschließlich Korrektur beobachtet. Die 0,9562 g verbrennender Hippursäure würden einen Wärmeeffekt von 5668,2 · 0,9562 = 5419,9 Kalorien ergeben; daraus berechnet sich der Wasserwert des Kalorimeters zu 5419,9 : 2,1724 = 2494,9. Zieht man hiervon noch 2000 Kalorien für die zwei Liter Kalorimeterwasser ab, so bleibt als Wasserwert für das Instrument allein der Wert 494,9.

Die bei allen kalorimetrischen Bestimmungen beobachtete Temperaturerhöhung entspricht nun aber nicht der von der verbrennenden Substanz an das Kalorimeterwasser abgegebenen Wärmemenge. Das Kalorimeter ist vielmehr während des Versuches den Einflüssen der Strahlung unterworfen, es wird während des Versuches je nach den Bedingungen von der Umgebung Wärme aufnehmen oder solche an dieselbe abgeben. Um die von der verbrennenden Substanz wirklich erzeugte Temperaturerhöhung zu erfahren, macht sich also eine Korrektur nötig, die die Formel von Langbein fur technische Zwecke hinreichend genau zu berechnen gestattet.[1]

$$K = m \cdot n_{\Delta} + \frac{v_{\Delta} + n_{\Delta}}{2}$$

In dieser Formel bedeutet:

m = Anzahl der Temperaturbeobachtungen im Hauptversuch,
n_{Δ} = Verlust an Temperatur pro Intervall des Nachversuches,
v_{Δ} = „ „ „ „ „ „ Vorversuches.

1) Von Regnault-Pfaundler stammt eine kompliziertere, genauere Formel, auf die hiermit nur verwiesen sei. Poggend. Ann. 129, 102 (1886).

An einem Beispiel sei die Formel näher erläutert:

Ablesungen	Vorversuch		Hauptversuch	Nachversuch	
	V	$v\Delta$	H	N	$n\Delta$
1	16,742	— 0,003	17,881	19,215	+ 0,001
2	745	4	19,123	214	2
3	749	3	19,215	212	2
4	752	3	19,215	210	3
5	755	3	— 16,770	207	3
6	758	3	2,445 °C	204	2
7	761	3	unkorrigierte Temperaturerhöhung	202	3
8	764	3		199	2
9	767	3		197	+ 0,003
10	16,770			19,194	
Mittel aus 10 Ablesungen	16,7563	— 0,0031		19,2054	+ 0,0023

$$K = 3 \cdot 0{,}0023 + \frac{(-0{,}0031) + 0{,}0023}{2} = +0{,}0065$$

Die korrigierte Temperaturerhöhung beträgt mithin: 2,4515° C.

Nun aber entsteht beim Verbrennen der Kohle Wasser, das zum Teil von den den Brennstoffen innewohnenden Kohlenwasserstoffen, zum Teil von mechanisch gebundenem Wasser herrührt. Beim Verbrennen in der Bombe gibt der Wasserdampf von mindestens 100° seine Wärme beim Abkühlen an das Kalorimeterwasser ab, in der Praxis aber zieht der entstandene Wasserdampf durch den Schornstein ab, die ihm innewohnende Wärme geht also verloren. Um den Betrag des Verlustes zu bestimmen, hat man also die beim Verbrennen in der Bombe gebildete Wassermenge zu bestimmen.

Folgende einfache Methode ergibt für technische Zwecke hinreichend genaue Resultate und gestattet gleichzeitig, die bei der Verbrennung in der Bombe entstehende Schwefelsäure, aus dem Schwefel des Brennstoffes herrührend, und Salpetersäure, aus dem Stickstoffgehalt des Sauerstoffes herrührend, zu bestimmen. Man öffnet Ventil 5, entläßt den Druck aus der Bombe, schraubt den Deckel der Bombe ab, gießt das in der Bombe enthaltene Wasser in ein kleines tariertes Becherglas, wägt zurück und titriert mit n/10 Natronlauge unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Das Gewicht des Wassers sei a, die verbrauchten Kubikzentimeter n/10 Natronlauge seien x. Sodann spült man Bombe und Deckel mit dest. Wasser in ein Becherglas gut aus und titriert auch dieses Wasser wie oben; man habe y ccm n/10

Natronlauge verbraucht. Das Gewicht des nach der Verbrennung resultierenden sauren Wassers berechnet sich dann zu

$$W = a\left(1 + \frac{y}{x}\right)$$

Die $(x + y)$ ccm n/10 Natronlauge, mit 0,0049 multipliziert, ergeben das Gewicht der in dem Wasser gelösten Sauren als Schwefelsäure ausgedrückt. Die vereinigten neutralen Lösungen verdampft man sodann zu Trockne, nimmt mit 1 ccm konz. Salzsäure auf und verdampft abermals zu Trockne, um alle vorhandene Salpetersäure zu entfernen. Zum Rückstand gibt man schließlich einige Tropfen Salzsäure, 50 ccm heißen Wassers, erhitzt zum Sieden und fällt mit wenig siedender Chlorbaryumlösung. Man filtriert, wäscht gut aus, verascht und erhält aus dem Gewicht des Baryumsulfates das Gewicht der vorhandenen Schwefelsäure bezw. den Prozentgehalt des in dem Brennstoff enthaltenen Schwefels. Aus der Differenz der gewichtsanalytischen und obiger maßanalytischen Bestimmung berechnet man den Gehalt der Salpetersäure. Zieht man schließlich das Gewicht des den gefundenen Mengen H_2SO_4 und HNO_3 entsprechende SO_3 und N_2O_5 von dem Gewicht des sauren Wassers ab, so erhält man das bei der Verbrennung entstandene Wasser. Dasselbe wird auf die Einheit umgerechnet und pro Einheit 600 Kalorien von dem bei der kalorimetrischen Bestimmung erhaltenen Wert in Abzug gebracht. Bringt man schließlich noch 22 Kalorien für jedes Prozent von dem in dem untersuchten Brennstoff enthaltenen Schwefel und 1 Kal. für je 0,0044 g gebildete Salpetersäure in Abzug, so erhält man den Heizwert für die lufttrockene Substanz, den man schließlich noch auf die ursprüngliche feuchte Substanz umrechnet. Was die Korrektur für die gebildete Schwefel- und Salpetersäure anbelangt, so wird man für technische Zwecke kaum einen bedeutenden Fehler begehen, wenn man sie mit Rücksicht auf ihren geringen Wert vernachlässigt.

Im allgemeinen wird es sich beim Einkauf der Brennstoffe wohl stets um größere Abschlüsse hinsichtlich eines Brennstoffes derselben Provenienz handeln, so daß man sich die jedesmalige Wasserbestimmung nach der Verbrennung in der Bombe sparen kann, wenn man für denselben Brennstoff ein für alle Male eine Verbrennung der trocknen Substanz nach Dennstedt ausführt[1] und den erhaltenen Wert für das aus den Kohlenwasserstoffen

1) Naheres hierüber siehe Chem.-Zeitung 1905, S. 52.

stammende Wasser bei allen späteren kalorimetrischen Bestimmungen einsetzt bezw. zu der Grubenfeuchtigkeit, d. i. dem mechanisch gebundenen Wasser addiert und so das gesamte Wasser verrechnet nach der Formel:

$$\frac{K+G}{100} \cdot 600 \text{ Kal.}$$

K = das aus den Kohlenwasserstoffen stammende Wasser,
G = Grubenfeuchtigkeit.

Gleichzeitig kann man nach der Dennstedtschen Methode durch Einschaltung von Bleisuperoxyd in die Verbrennungsröhre den Schwefelgehalt des Brennstoffes bestimmen, doch ist dies, soweit es sich nur um Heizwertbestimmungen handelt, aus dem schon oben angeführten Grunde nicht unbedingt erforderlich.

Koksausbeute und flüchtige Substanzen. Von Wichtigkeit ist ferner besonders bei der Beurteilung der Steinkohlen noch die Bestimmung dieser beiden Faktoren. Es ist nämlich bekannt, daß

1. eine Steinkohle von 60 bis 70% Koksausbeute Gaskohle, d. i. langflammige Kohle ist, die beim Brennen backt,
2. eine Steinkohle von 70 bis 87% Koksausbeute mittelflammige Kohle ist, die ebenfalls backt und sich recht gut für Kesselheizzwecke eignet,
3. schließlich eine Steinkohle von über 87% Koksausbeute Anthrazit, d. h. kurzflammige Kohle ist, deren Koks pulverig bleibt.

Die Ausführung dieser Bestimmung geschieht am bequemsten nach der Vorschrift von Muck:

In einen kleinen Platintiegel — mit Deckel etwa 10 g schwer und etwa 3 cm hoch — wägt man 1 g der feingepulverten Kohle ein und erhitzt den gut geschlossenen Tiegel — der Deckel muß absolut fest auf dem Tiegelrand aufliegen —, der in einem kleinen Platindreieck hängt, mit der Flamme eines Bunsenbrenners so lange, bis zwischen Tiegelrand und Deckel Flammen nicht mehr hervorschlagen, läßt erkalten und wägt zurück. Die zum Verkoken erforderliche Flammenhöhe muß mindestens 18 cm und der Abstand der Brennermündung vom Boden des Tiegels muß 3 cm betragen. Der Gewichtsverlust ergibt die flüchtigen Bestandteile, der Rückstand die Koksausbeute.

Da nun Feuchtigkeit und Aschegehalt variable Bestandteile der Brennstoffe sind, so berechnet man die Koksausbeute auf eine wasser- und aschefreie Substanz nach der Formel

$$K = \frac{100\,(x - A)}{100 - (A + F)}$$

K = Koksausbeute,
A = Aschegehalt,
F = Feuchtigkeit,
x = Koksausbeute aschehaltig.

Eine andere weniger bequeme ist die belgische Methode:

Einen kleinen Porzellantiegel, in dem sich bei Fettkohlen 1 g, bei Magerkohlen 2 g der feingepulverten Kohle befinden, schließt man mit einem Deckel, setzt ihn in einen größeren Porzellantiegel und füllt den Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln mit grob gepulverter Holzkohle aus. Das Ganze bringt man während 1/2 Stunde in eine auf ungefähr 1050° erhitzte Muffel und wägt nach dem Erkalten zurück.

Kontrolle der Feuerungen.

Zur Analyse der Feuergase gelangt ein Durchschnittsmuster von mehreren Stunden, das aus dem Feuergasabzugskanal eines jeden einzelnen Kessels abgesaugt und für jeden Kessel gesondert in geeigneten Sammelapparaten, wie der von De Ridder, die durch Messingrohrleitungen mit den Feuerungen verbunden sind, aufgesammelt wird. Die Untersuchung der Feuergase wird ausgeführt mit Hilfe der üblichen gasanalytischen Apparate, von denen besonders auf den Apparat von Heinz[1] (Fig. 4) wegen des hohen Wirksamkeitsgrades seiner Absorptionspipetten verwiesen sei.

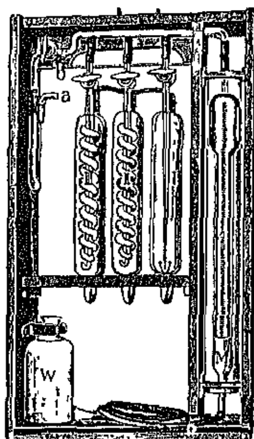


Fig. 4.

Pipette I enthält Kalilauge — 250 g KOH im Liter gelöst — als Absorptionsflüssigkeit für die Kohlensäure.

Pipette II enthält als Absorptionsflüssigkeit für den Sauerstoff eine alkalische Pyrogallussäurelösung, die im Liter 250 g KOH und 50 g Pyrogallussäure gelöst enthält.

In Pipette III schließlich befindet sich zur Aufnahme des Kohlenoxyds eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Zur Herstellung dieser Lösung schüttelt man in einer mit Gummistopfen

1) Zu beziehen von C. Heinz, Aachen, Vincenzstraße.

verschlossenen Flasche 750 ccm Wasser, 250 g Chlorammonium und 200 g Kupferchlorür, bis alles gelöst ist. Um das Kupfersalz vor Oxydation zu schützen, hängt man einen dünnen Streifen Kupferblech in die Lösung und bewahrt gut verschlossen auf. Vor Gebrauch mischt man 3 Volumina dieser Lösung mit 1 Volumen Ammoniak vom spez. Gewicht 0,910.

Während die Absorptionsflüssigkeiten für Kohlensäure und Sauerstoff haltbar sind und somit für eine größere Anzahl Untersuchungen ausreichen, ist der Inhalt der Pipette III vor jeder Bestimmung zu erneuern.

Die Ausführung der Analyse gestaltet sich, wie folgt:

Die Pipetten werden etwas über die Hälfte mit den Absorptionsflüssigkeiten gefüllt und die freien Schenkel mit Gummistopfen, durch die ein enges Glasrohr geführt ist, geschlossen. Sodann hebt man die mit Wasser gefüllte Niveauflasche *W*, öffnet den an der linken Seite befindlichen Gaseintritts- bezw. Gasaustrittshahn *b*, der doppelte Bohrung hat, und schließt ihn wieder, wenn Meßröhre *M* mit Wasser gefüllt ist. Der zwischen *M* und *W* befindliche Schlauch ist zweckmäßig, um genaue Einstellung zu ermöglichen, noch mit einem Quetschhahn, er sei *c* genannt, zu schließen. Man senkt *W* wieder, öffnet den Hahn der Pipette I und dann vorsichtig *c* und schließt beide Hähne wieder, wenn die Absorptionsflüssigkeit bis zu der im Pipettenhals eingeritzten Marke hochgesaugt ist. In gleicher Weise verfährt man mit Pipette II und III. Nun verbindet man den Apparat mittels eines Stückes Gummischlauches bei *a* mit dem Gassammelapparat und stellt fest, ob der Apparat luftdicht schließt. Zu diesem Zwecke quetscht man den Verbindungsschlauch mittels der Hand oder eines Quetschhahnes fest zu, senkt *W* und öffnet *c*. Die Wassersäule in *M* sinkt anfangs etwas, muß dann aber fest stehen bleiben, wenn genügend Dichtigkeit vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, sinkt die Wassersäule vielmehr langsam weiter, so ist dies ein Zeichen für Undichtigkeiten, die zuvor durch Einfetten der Glashähne, besseres Überziehen der Schlauchverbindungen oder durch festes Eindrücken der Gummistopfen zu beseitigen sind.

Nachdem man nun *M* durch Heben von *W* mit Wasser bis zu Marke 100 gefüllt hat, senkt man *W* wieder, stellt durch Drehen des Einlaßhahnes *b* die Verbindung zwischen den beiden Apparaten her, öffnet *c*, läßt das Gas bis zum Nullpunkt in die Meßröhre einströmen — beim Ablesen hat man bei geöffnetem

Hahn *c* *W* so neben *M* zu halten, daß das Wasser in beiden Gefäßen gleich hoch steht — und schließt beide Hähne.

Zur Bestimmung der Kohlensäure öffnet man den Hahn von Pipette I, hebt *W*, öffnet Quetschhahn *c* und drückt das Gas von *M* nach I hinüber. Infolge der Konstruktion der Pipetten, die das Gas zwingt, die Absorptionsflüssigkeiten in kleinen Blasen zu passieren, genügt ein einmaliges Überdrücken. Durch Senken von *W* und Öffnen des Quetschhahnes *c* saugt man den Gasrest nach *M* zurück, bis die Flüssigkeit in I die Marke im Pipettenhals wieder erreicht. Man schließt den Pipettenhahn und liest wie oben das Gasvolumen ab. Der Verlust gibt die Kohlensäure in Volumenprozenten an. In gleicher Weise verfährt man zur Bestimmung von Sauerstoff und Kohlenoxyd, wobei darauf zu achten ist, daß vor der Bestimmung des Kohlenoxyds der Sauerstoff vollkommen beseitigt sein muß, da ja die ammoniakalische Kupferchlorürlösung auch Sauerstoff absorbiert. Der nach der CO-Absorption verbleibende Gasrest schließlich wird als Stickstoff verrechnet.

II. Untersuchung und Reinigung des Kesselspeisewassers.

Eine allgemeine Untersuchung des zu Kesselspeisezwecken dienenden Wassers gestaltet sich folgendermaßen:

Probenahme: Als Sammelgefäße für das zu untersuchende Wasser benutzt man am besten gut gereinigte Glasflaschen mit eingeschliffenen Glasstopfen.

Gebraucht man Korke, so läßt man sie vor der Verwendung einige Zeit in dem betreffenden Wasser liegen oder wäscht sie doch gründlich damit aus.

Die Gefäße werden gefüllt, indem man sie in das aufzusammelnde Wasser eintaucht, wobei man die Oberfläche, auf der gewöhnlich Staub und andere fremde Stoffe schwimmen, wie auch den trüben Untergrund vermeiden muß. Jedenfalls fülle man die Flaschen zuerst vollständig, entleere sie wieder, schwenke sie noch einige Male mit dem betreffenden Wasser aus und schreite dann erst zur definitiven Füllung.

Pumpt man Wasser aus einem Brunnen, so vermeide man das zuerst auslaufende Wasser, welches schon längere Zeit in den

Röhren gestanden hat, und sammle erst die später fließenden Mengen. Aus Flußläufen, in welche zeitweise Abwässer aus Fabriken eintreten, werden an jenen Tagen, wo solche Verunreinigungen vermutet werden, zu verschiedenen Stunden gleiche Wassermengen entnommen, in eine 5 bis 10 Liter haltende Glasflasche mit Glasstopfen eingefüllt und gut gemischt.

Trübe Wasser sind vor der Untersuchung zu filtrieren. Die Reaktion ist mittels Methylorange festzustellen, sie wird im allgemeinen alkalisch sein; saure Wässer sind zu verwerfen.

Rückstand: 500 bis 1000 ccm des Wassers werden in einer tarierten Platinschale verdampft, im Trockenschrank eine Stunde lang bei 125° getrocknet, wobei man die Schale mit einem Uhrglas bedeckt hält, und nach dem Erkalten gewogen. Alsdann erhitzt man die Schale kurze Zeit bei dunkler Rotglut und wägt nach dem Erkalten zurück. Man erhält so den Gesamt- und den Glührückstand.

Kieselsäure: Den Rückstand nimmt man mit 10 ccm verd. Salzsäure (1 : 2) auf — Schale mit Uhrglas bedeckt halten —, erwärmt gelinde, um basische Salze zu zerstören, gibt noch 50 ccm heißen Wassers zu und filtriert. Die Schale ist dabei gut auszuwischen, da die Kieselsäure ziemlich fest an den Wänden haftet. Man wäscht mit heißem Wasser aus, bis einige Tropfen des Filtrates mit Silbernitratlösung keine Trübung mehr geben — in gleicher Weise prüft man das Filtrat bei den folgenden Bestimmungen — verascht im Platintiegel und wägt die Kieselsäure.

Eisen- und Aluminiumoxyd: Zu dem Filtrat gibt man einige Kubikzentimeter Wasserstoffsuperoxydlösung, erwärmt auf 80° und fällt mit Ammoniak — karbonatfrei! — im Überschuß. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit heißem Wasser glüht man und wägt als Fe_2O_3 und Al_2O_3. Will man das Eisen für sich noch bestimmen, so bringt man die Oxyde in eine Porzellanschale, löst mit wenigen Tropfen Salzsäure, fügt etwa 20 ccm Wasser, 1 Stückchen Jodkalium, 1 bis 2 ccm dünnen Stärkekleister hinzu und titriert mittels einer in $^1/_{50}$ ccm geteilten Pipette mit einer Thiosulfatlösung, die in 100 ccm 0,248 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,aq$, das besonders rein sein muß, enthält. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,80 mg Fe_2O_3. Die Operation führt man zweckmäßig bei 50 bis 60° aus.

Calciumoxyd: Zum Filtrat von der Eisen- und Aluminiumbestimmung gibt man, wenn nötig, noch hinreichend Ammoniak, erhitzt nahe zum Sieden und fällt mit Ammoniumoxalatlösung im

geringen Überschuß. Nach 6 bis 12stündigem Stehen wird filtriert und nach dem Glühen als CaO gewogen. Im Filtrat bestimmt man das

Magnesiumoxyd, indem man in der Kälte mit Natriumphosphatlösung fällt, wobei man eventl. das Eintreten der Fällung durch Reiben mit einem Glasstab unterstützt. Nach dem Filtrieren wäscht man mit kaltem, ammoniakhaltigem Wasser — etwa 2,5 % Ammoniak — aus und wägt nach dem Glühen als Magnesiumpyrophosphat.

$$1\ Mg_2P_2O_7 = 0{,}3623\ MgO.$$

Kohlensäure: Zur Bestimmung der an die vorher bestimmten Metalloxyde gebundenen CO_2 werden 100 ccm des Wassers in einem mit Säure gut ausgekochten Kölbchen unter Zusatz einiger Tropfen Lackmuslösung gekocht. Mit Hilfe einer in $^1/_{100}$ ccm geteilten Pipette wird dann mit n/10 Schwefelsäure titriert, bis die blaue Farbe eben in die rote übergeht, die auch beim Kochen bestehen bleiben muß.

Schwefelsäure. 200 bis 500 ccm des Wassers werden eingedampft, die Kieselsäure abgeschieden und das zum Sieden erhitzte Filtrat mit einigen Kubikzentimetern einer heißen 5 % igen Chlorbaryumlösung gefällt.

$$1\ g\ BaSO_4 = 0{,}4202\ g\ H_2SO_4$$

Chlor: 100 ccm werden mit so viel n/10 Säure, wie die Kohlensäurebestimmung erfordert hat, neutralisiert und mit n/10 $AgNO_3$-Lösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator titriert, bis der letzte Tropfen eine auch nach tüchtigem Umschütteln bleibende rötliche Färbung gibt. 1 ccm = 0,00355 g Cl.

Die erhaltenen Resultate, in Milligrammen pro Liter ausgedrückt, geben ein genügendes Bild über das zur Verwendung kommende Wasser.

Da die Zusammensetzung des Rohwassers wohl im allgemeinen eine annähernd konstante ist, so genügt es, für die Berechnung des zur Reinigung des Wassers erforderlichen Kalk- und Sodazusatzes folgende einfache Bestimmungen auszuführen:

10 mg CaO auf 1 l Wasser = 1 deutscher Härtegrad
10 mg MgO „ 1 l „ = 1,4 „ „

Temporäre Härte = H_t: 200 ccm Wasser werden mit n/10 Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriert und die neutrale Lösung zur Entfernung der CO_2 gekocht

$$1\ ccm\ n/10\ HCl = 1{,}4\ H_t.$$

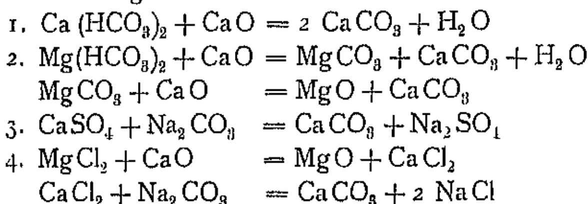
Gesamte Härte = H_s: Die neutrale Lösung wird mit einer Lösung, die aus gleichen Teilen von n/10 Natronlauge und n/10 Sodalösung besteht, im Überschuß versetzt und gekocht. Man läßt erkalten, filtriert und titriert mit n/10 Salzsäure zurück.

1 ccm der verbrauchten Alkalilösung = 1,4 H_s.

Permanente Härte = $H_s - H_t = H_p$.

Bestimmung des Magnesia: 100 ccm des neutralisierten und von CO_2 befreiten Wassers versetzt man in einem 200 ccm-Meßkolben mit einem Überschuß von Kalkwasser, das mit n/10 Salzsäure (Indikator: Phenolphthalein) verglichen ist, füllt zur Marke auf und läßt einige Stunden gut verschlossen stehen. Gesättigtes Kalkwasser nimmt man zu 1,1 — 1,3 g CaO im Liter an. Dann filtriert man 100 ccm durch ein trocknes Filter und titriert den Überschuß an Kalkwasser zurück. Die zur Fällung der MgO verbrauchten Anzahl ccm Kalkwasser drückt man in der ihnen entsprechenden Anzahl ccm n/10 Salzsäure aus. Diese Zahl mit 20 multipliziert gibt die Milligramme MgO im Liter an.

Bei der Reinigung des Kesselspeisewassers spielen sich folgende Umsetzungen ab:



1. $Ca(HCO_3)_2 + CaO = 2\ CaCO_3 + H_2O$
2. $Mg(HCO_3)_2 + CaO = MgCO_3 + CaCO_3 + H_2O$
   $MgCO_3 + CaO = MgO + CaCO_3$
3. $CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$
4. $MgCl_2 + CaO = MgO + CaCl_2$
   $CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\ NaCl$

Hiernach berechnen sich die Zusätze an Kalk und Soda folgendermaßen:

1. $CaO = 10\ H_t + 1{,}4\ MgO$.

Hierin bedeutet: CaO in Milligrammen pro Liter bezw. in Grammen pro Kubikmeter; H_t = temporäre Härte; MgO = in Milligrammen pro Liter gefundene Magnesia.

2. $Na_2CO_3 = 18{,}9\ H_p$.

Hierin bedeutet: Na_2CO_3 die Soda in Milligrammen pro Liter bezw. in Grammen pro Kubikmeter; H_p = permanente Härte.

Je wärmer die Reinigung ausgeführt wird, um so quantitativer verlaufen die oben angeführten Umsetzungen.

Entspricht die Anzahl der bei der Bestimmung der Gesamthärte verbrauchten Kubikzentimeter Alkali der Anzahl der bei der Bestimmung der temporären Härte verbrauchten Kubikzentimeter Salzsäure, so liegt ein Wasser vor, das nur $Ca(HCO_3)_2$ und $Mg(HCO_3)_2$ enthält; behufs der Reinigung bedarf es also nur des

Zusatzes von Kalk. Das gleiche gilt für ein Wasser, das bei der Bestimmung der temporären Härte einen größeren Zusatz von Salzsäure erfordert, als Alkali bei der Bestimmung der Gesamthärte; hierbei handelt es sich um ein $NaHCO_3$-haltiges Wasser. Im allgemeinen wird jedoch der Alkaliverbrauch größer sein als der an Salzsäure, mit anderen Worten, neben temporärer wird auch permanente Härte vorhanden sein.

Das so gereinigte Wasser soll nach dem Filtrieren weder mit Sodalösung einen Niederschlag geben (Prüfung auf noch vorhandenen Kalk) noch mit Kalkwasser oder Calciumchloridlösung (Prüfung auf überschüssige Soda).

Das gereinigte Wasser wird allwöchentlich auf CaO, MgO und Na_2CO_3 untersucht. Zu diesem Zweck dampft man 1 l des Wassers stark ein und bestimmt darin Na_2CO_3 durch Titration mit n/1 Säure Von dem Resultat bringt man den für CaO und MgO — beide werden in bekannter Weise bestimmt — eventl. gefundenen und in Karbonate umgerechneten Wert in Abzug.

Außerdem kann man allwöchentlich einmal das in den Kesseln selbst befindliche Wasser auf CaO, MgO und Na_2CO_3 untersuchen; unbedingt bestimmt werden muß seine Dichte, die ja infolge der im Speisewasser gelösten Natriumsalze immer mehr zunimmt. Ein spez. Gewicht von 3° Bé. ist wohl als Maximum zu betrachten, und der Kessel ist dann abzublasen.

III. Schwefelsäure- und Oleumfabrikation.

A. Rohmaterialien.

1. Pyrite.
2. Zinkblenden.
3. Gasreinigungsmasse.
4. Rohschwefel.
5. Salpetersäure bezw. Natriumnitrat.

Vielfach begnügt man sich bei der Untersuchung der Ausgangsprodukte für die Schwefelsäurefabrikation, und hauptsächlich gilt das hier Gesagte für Pyrite und Blenden, mit einer Schwefelbestimmung. Will man sich jedoch über die Natur des Materials, über das Verhalten beim Rösten, besonders aber über die zu erwartende günstigste Abröstung ein Bild machen, so ist eine eingehende Untersuchung unbedingt erforderlich. Denn, wie bekannt, röstet der in den Pyriten an Zink, Blei, Kupfer, Mangan gebundene

Schwefel nicht oder doch nur zu einem Teil ab, die betreffenden Sulfide gehen vielmehr in Sulfate über. Durch vorhandenes Calcium und Magnesium werden weitere Verluste an Schwefel bedingt. Denn die im allgemeinen als Karbonate vorliegenden alkalischen Erden gehen ebenfalls in Sulfate über. Die beim Röstprozeß gebildete Wärme reicht aber nicht aus, um diese Sulfate zu zerstören. Für Pyrite ist ferner eine Rückstandsbestimmung von Wert, da Pyrite mit wenig Rückstand die Neigung zeigen, beim Rösten zusammenzuschmelzen, während bei hohem Rückstandsgehalte das diesen bildende SiO_2 und $BaSO_4$ gleichsam ein Gerippe bilden, das das Schmelzen verhindert. In gleicher Weise trifft das über Kupfer, Calcium, Magnesium, Blei — bei diesem wenigstens zum Teil — Gesagte bei Blenden zu. Ferner kommt hier noch eine Fluorbestimmung in Betracht, da ein hoher Fluorgehalt — bis zu 4 % ist es nach Classen in Blenden enthalten — von sehr nachteiligem Einfluß auf die Bleikammern ist.

Pyrite.

Feuchtigkeit: 50 g grob gepulverten Pyrites werden mehrere Stunden bei 105° in tariertem Schälchen getrocknet und nach dem Erkalten zurückgewogen. Der getrocknete Pyrit wird feinst gepulvert und zu folgenden Bestimmungen verwendet:

Schwefel: Trockner Weg: In einem Porzellantiegelchen von etwa 35 bis 40 ccm Inhalt mengt man innig 0,5 g Pyrit mit 12 bis 15 g einer Mischung, die aus 8 Teilen $NaNO_3$, 3 Teilen Na_2CO_3 und 3 Teilen K_2CO_3 besteht, und schmilzt 15 bis 20 Minuten bei bedecktem Tiegel, bis die Schmelze ruhig fließt. Im Anfange des Schmelzprozesses muß man zu starkes Erhitzen vermeiden, weil sonst leicht Verluste an Schwefel eintreten können. Nach dem Erkalten zieht man die Schmelze mit heißem Wasser aus, leitet kurze Zeit CO_2 in die Lösung, um Blei, das durch beim Schmelzprozesse sich bildendes NaOH gelöst ist, zu entfernen, filtriert und wäscht heiß aus. Das Filtrat verdampft man in einer Porzellanschale unter Zusatz von konz. Salzsäure zur Trockne, gibt zum Rückstand 10 ccm konz. Salzsäure und verdampft abermals. Diese Manipulation ist unbedingt nötig, um die vorhandenen Nitrate zu zerstören, da die Fällung von H_2SO_4 mit Baryumchlorid bei Gegenwart von Salpetersäure oder deren Salzen erheblich zu hohe Resultate liefert. Den Rückstand nimmt man mit verd. Salzsäure auf, filtriert, um etwa ausgeschiedene Kieselsäure zu

entfernen, und fällt in der Siedehitze mit 100 ccm einer 2,5 proz. ebenfalls zum Sieden erhitzten Baryumchloridlösung.

1 g $BaSO_4$ = 27,48 % S.

Feuchter Weg: 0,5 g Pyrit übergießt man in einem kleinen mit Uhrglas bedeckten Becherglase mit 10 ccm eines aus 3 Teilen 48° HNO_3 und 1 Teil konz. HCl bestehenden Gemisches und läßt mehrere Stunden, am besten über Nacht, stehen. Man spült alsdann das Uhrglas in das Becherglas ab, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, gibt zu dem Rückstand behufs Verjagen der Salpetersäure 5 ccm konz. HCl und verdampft abermals zur Trockne. Nun nimmt man den Rückstand bei Wasserbadtemperatur mit 1 ccm konz. HCl auf, fügt 100 ccm heißen Wassers hinzu, erwärmt etwa noch 1/4 Stunde und gibt die Lösung durch ein Filter, das man gut mit heißem Wasser auswäscht. Das etwa 150 ccm betragende Filtrat wird auf ungefähr 80° erhitzt, mit 20 ccm 10% Ammoniak versetzt und 1/4 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Sodann filtriert man und wäscht heiß gut aus. Der Eisenhydroxydniederschlag wird in möglichst wenig verd. HCl gelöst, die Lösung auf 100 ccm verdünnt und abermals bei 80° mit denselben Mengen Ammoniak gefällt. Man filtriert zum ersten Filtrat, säuert mit HCl an und fällt die H_2SO_4 wie oben. 1 g $BaSO_4$ = 27,48 % S.

Rückstand: Den beim feuchten Weg erhaltenen Filterrückstand — zweckmäßig nimmt man beide Kontrollbestimmungen zusammen — zieht man ein- bis zweimal bei Wasserbadtemperatur mit 25 %iger Ammoniumazetat-Lösung aus, um das Bleisulfat zu entfernen und verascht die auf einem Filter gesammelten Rückstände im Platintiegel.

Arsen: 10 g Pyrit werden in einem 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 100 ccm konz. Salzsäure übergossen und dann nach und nach, um zu starkes Auf- und Überschäumen zu vermeiden, 40 bis 50 ccm 40° Salpetersäure zugegeben. Ist alles oxydiert, so dampft man auf dem Sandbade bis zur Ölkonsistenz ein, gibt 25 ccm konz. Salzsäure und 1 bis 2 g Kaliumchlorat zu, dampft wieder ein und wiederholt dieses Verfahren mehrmals — zuletzt ohne Chloratzusatz —, um alle Salpetersäure zu entfernen, bei deren Gegenwart später neben der Ausscheidung von As_2S_3 eine solche von Schwefel eintreten würde. Zu dem eingedickten Kolbeninhalt gibt man etwa 50 g chemisch reines $FeSO_4$ und 200 ccm konz. chemisch reine Salzsäure und destilliert in vor-

gelegtes H_2S-Wasser mit Hilfe des in Fig. 5 abgebildeten einfachen Apparates.

Hat man 250 bis 300 ccm überdestilliert, so leitet man in *b* nochmals Schwefelwasserstoff ein, um etwa kolloidal gelöstes A_2S_3 zu fällen. Man filtriert dann durch ein getrocknetes und tariertes Filter, wascht zunächst mit Alkohol, dann mit Schwefelkohlenstoff, zum Schluß wieder mit Alkohol und trocknet bei 100°.

$$0{,}01 \text{ g } A_2S_3 = 0{,}06\ \%\ \text{As}.$$

Eisen: 1 g Pyrit wird in einem 250 ccm fassenden Kölbchen, wie unter „Schwefel feuchter Weg" angegeben, aufgeschlossen, die Lösung zur Trockne verdampft, 25 ccm konz. Salzsäure zugegeben und abermals zur Trockne verdampft. Den Rückstand nimmt man

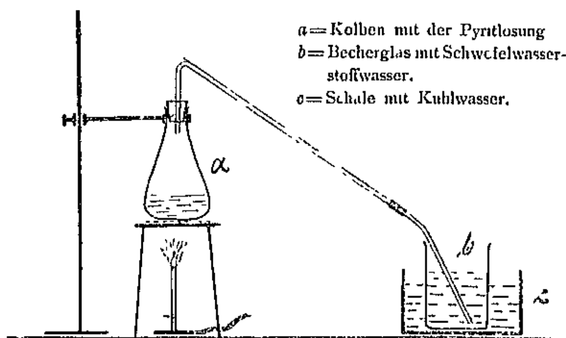


Fig. 5.

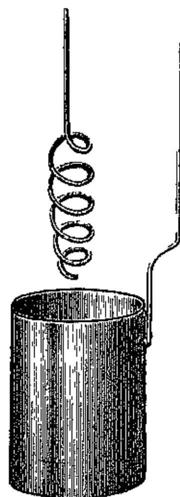
mit 10 ccm konz. Salzsäure auf, gibt 50 ccm heißen Wassers zu und erwärmt noch kurze Zeit, bis alles außer dem Rückstand gelöst ist. Man reduziert sodann mit eisenfreiem Zink[1], spült die reduzierte Lösung in eine geräumige Porzellanschale, fügt etwas konz. Mangansulfatlösung und Schwefelsäure hinzu, verdünnt stark mit Wasser und titriert mit n/2 Permanganatlösung, bis die eintretende Rotfärbung einige Sekunden bestehen bleibt.

$$1 \text{ ccm n/2 } KMnO_4 = 2{,}793\ \%\ \text{Fe}.$$

Blei: 10 g Pyrit werden auf feuchtem Wege, wie bekannt, aufgeschlossen, die Lösung zur Trockne verdampft, zum Rückstand 25 ccm konz. Salzsäure gegeben und abermals zur Trockne verdampft. Man nimmt mit 10 ccm konz. Salzsäure auf, verdünnt mit 200 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden, gibt zwecks Reduktion

1) Es empfiehlt sich, eine abgewogene Durchschnittsprobe des zur Reduktion verwendeten Zinkes in verd. reiner Schwefelsäure zu lösen und einen etwaigen Permanganatverbrauch festzustellen. Man hat dann bei der Eisenbestimmung die nötige Korrektur anzubringen.

des Eisens etwas festes Natriumhypophosphit hinzu und leitet in die reduzierte, siedend heiße Lösung so lange einen mäßigen Strom von Schwefelwasserstoff ein, bis sich die abgeschiedenen Sulfide genügend zusammengeballt haben und die überstehende Flüssigkeit klar erscheint. Man filtriert, wobei man das Filter stets mit Flüssigkeit gefüllt und den Trichter mit einem Uhrglase bedeckt hält, und wäscht mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser aus. Filter nebst Inhalt gibt man sodann in ein kleines Becherglas und zieht bei Wasserbadtemperatur ein- bis zweimal mit 10proz. Natriumsulfidlösung, um Arsen und Antimon in Lösung zu bringen, aus und führt die zurückbleibenden Sulfide durch Kochen mit 5proz. Salpetersäure in Nitrate über. Nachdem man vom ausgeschiedenen Schwefel und Filterfasern abfiltriert hat, gibt man zum Filtrat Schwefelsäure in möglichst geringem Überschuß und dampft bis zum Erscheinen der Schwefelsäuredämpfe ein. Nach dem Erkalten nimmt man mit gleichen Teilen Wasser und Alkohol auf und filtriert das ausgeschiedene Bleisulfat ab. Man wäscht mit verdünntem Alkohol nach, wobei man darauf zu achten hat, daß möglichst alle Schwefelsäure vom Filter entfernt ist, um Verkohlen desselben beim Trocknen zu vermeiden. Nachdem man Filter nebst Bleisulfat im Trockenschranke getrocknet hat, entfernt man den Niederschlag vom Filter, verascht zunächst das Filter in einem kleinen Porzellantiegel, raucht die Asche zuerst mit einigen Tropfen Salpeter-, sodann mit einigen Tropfen Schwefelsäure ab, fügt das übrige Bleisulfat hinzu, glüht gelinde und wägt nach dem Erkalten.


Fig. 6.

$$0{,}1 \text{ g } PbSO_4 = 0{,}683\,\%\, Pb.$$

Im Filtrate vom Bleisulfatniederschlag bestimmt man das

Kupfer, indem man stark eindampft, die Lösung in ein kleines Becherglas spült und der Elektrolyse unterwirft, wobei man sich vorteilhaft der in Fig. 6 abgebildeten Winklerschen Elektroden bedient. Man fügt zu der Kupferlösung noch 2 bis 3 ccm 40° Salpetersäure und so viel Wasser hinzu, daß das Platindrahtnetz der Kathode sich vollständig in der Flüssigkeit befindet. Als Stromquelle benutzt man eine Akkumulatorenbatterie und elektrolysiert bei einer Stromstärke von 0,5 bis 1 Ampère. Will man sehen, ob die Elektrolyse beendet ist, so gibt man etwa

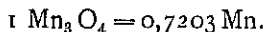
10 ccm Wasser zu dem Inhalt des Becherglases; bleibt das von der erhöhten Flüssigkeitssäule benetzte Stück des Kathodendrahtes innerhalb 1/2 bis 1 Stunde farblos, so ist die Elektrolyse beendet. Man verdünnt mit Wasser unter Anwendung eines kleinen Hebers, bis der Zeiger des eingeschalteten Ampèremeters auf Null gesunken ist, entfernt die Kathode aus dem Stromkreis, wäscht sie erst mit Alkohol, dann mit Äther und wägt, nachdem man einige Minuten bei 100° getrocknet hat.

Calciumoxyd: 10 g Pyrit werden 2 bis 3 mal mit je 50 ccm 10proz. Salzsäure zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat dampft man, um die überschüssige Salzsäure möglichst zu entfernen, fast bis zur Trockne ein, nimmt mit Wasser und, wenn nötig, mit wenig Salzsäure auf, erhitzt zum Sieden und gibt 20 bis 30 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung und karbonatfreies Ammoniak im Überschuß zu. Das Mangan ist unbedingt zu entfernen, weil es sonst teilweise mit dem Calcium gefällt und nach dem Glühen als Mn_3O_4 mitgewogen werden würde. Nach dem Fällen läßt man nochmals aufkochen, filtriert heiß, wäscht heiß aus, gibt, wenn nötig, noch etwas Ammoniak hinzu und fällt in der Siedehitze mit gesättigter Ammoniumoxalatlösung in geringem Überschuß. Der Calciumoxalatniederschlag wird, wie bekannt, weiter behandelt und nach dem Glühen als CaO gewogen. Im Filtrat bestimmt man in bekannter Weise das

Magnesiumoxyd durch Fällen mit Natriumphosphatlösung und Wägen als Pyrophosphat.

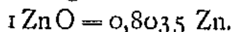
Mangan: 1 bis 2 g des Pyrites werden auf feuchtem Wege aufgeschlossen, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 2 ccm konz. Salzsäure gelöst, mit 200 ccm Wasser verdünnt und die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe gefällt. Das Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlages dampft man zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes ein und oxydiert die Lösung mit einigen Kubikzentimetern Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxydlösung. Zu der oxydierten Lösung gibt man zuerst festes Ammoniumkarbonat, sodann tropfenweise von einer Lösung dieses Salzes, bis der zuerst entstehende Niederschlag aufhört, sich wieder zu lösen. Alsdann gibt man tropfenweise Salzsäure vom spez. Gewicht 1,01 hinzu, bis der Niederschlag nach öfterem Umschütteln und längerem Einwirken der Säure eben gelöst und die Lösung klar geworden ist. Man verdünnt so weit, daß die Lösung in 500 ccm 1 g Eisen enthält, und versetzt auf je 1 g Eisen mit 1 g kristallisiertem Ammoniumazetat und 1 g Essigsäure. Man kocht

auf, filtriert die klare farblose Lösung nach dem Absetzen des Niederschlages sofort ab und wäscht den Niederschlag anfangs durch Dekantation, zuletzt auf dem Filter mit heißem Wasser, dem etwas Amononiumazetat beigefügt ist, aus. Um etwa vom Eisenniederschlage zurückgehaltenes Mangan und Zink zu gewinnen, löst man diesen in verd. Salzsäure und führt die eben beschriebene Operation nochmals aus; doch wird eine einmalige Fällung im allgemeinen für technische Zwecke hinreichend sein. Das Filtrat engt man bis auf 250 ccm ein, übersättigt mit Ammoniak, versetzt mit einigen Tropfen Brom oder einigen Kubikzentimetern Wasserstoffsuperoxydlösung und erhitzt zum Sieden, wodurch das Mangan als $Mn(OH)_4$ abgeschieden wird. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis alles überschüssige Brom verjagt ist, dann wird filtriert, heiß ausgewaschen und nach dem Glühen als Mn_3O_4 gewogen.



$$1\ Mn_3O_4 = 0{,}7203\ Mn.$$

Zink: Das Filtrat von der Manganbestimmung wird im Überschuß mit Essigsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und in die heiße Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis diese erkaltet ist. Man läßt längere Zeit, am besten über Nacht, stehen, filtriert ab und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, dem etwas Ammoniumnitrat zugesetzt ist, aus. Das ZnS wird schließlich durch starkes Glühen in ZnO übergeführt und als solches gewogen:



$$1\ ZnO = 0{,}8035\ Zn.$$

Ist das Zinksulfid nicht weiß, sondern grün und dunkler gefärbt, was durch Spuren von Ni und Co bedingt ist, so löst man auf dem Filter mit wenig stark verdünnter Salzsäure und fällt im Filtrat das Zink mit Sodalösung als Karbonat, filtriert, wäscht heiß aus und glüht zu ZnO.

Zinkblenden.

Feuchtigkeit: siehe Pyrite.

Schwefel: Trockner Weg: siehe Pyrite. Bei Blenden genügen 7 g des Soda-Salpetergemisches für 0,5 g Substanz.

Feuchter Weg: 0,5 g auf dem Boden eines kleinen, mit Uhrglas bedeckten Becherglases gleichmäßig verteilter Blende übergießt man mit 20 ccm 48° Salpetersäure und läßt einige Stunden stehen. Dann gibt man 7 bis 8 ccm konz. Salzsäure hinzu und läßt wiederum längere Zeit, am besten über Nacht, stehen. Im übrigen verfährt man, wie bei Pyriten angegeben.

Zink: Zu 2,5 g der trocknen und feingepulverten Blende, die sich in einem 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben befinden, gibt

man 12 ccm 48° Salpetersäure und läßt die Säure zuerst in der Kälte, sodann bei Wasserbadtemperatur bis zum Verschwinden der roten Dämpfe einwirken. Nun fügt man 25 ccm konz. Salzsäure hinzu, dampft auf dem Sandbade zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit 5 ccm konz. Salzsäure und wenig Wasser auf, erwärmt, bis sich so viel wie möglich gelöst hat, gibt noch 50 bis 60 ccm Wasser zu und erwärmt weiter auf 60 bis 70°, bis alles außer Gangart und ausgeschiedenem Schwefel gelöst ist. Dann leitet man in die Lösung einen nicht zu starken Strom von Schwefelwasserstoff ein und setzt unter beständigem Umschwenken nach und nach 100 ccm kalten Wassers zu, bis alles Blei und Cadmium gefällt ist, was daran erkennbar ist, daß die aufsteigenden Gasblasen durchsichtig geworden sind. Man filtriert in einen 500 ccm-Kolben und wäscht mit 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser, dem 5 ccm konz. Salzsäure zugesetzt sind, nach, bis ein ablaufender Tropfen keine Reaktion mit Schwefelammonium auf Zink mehr gibt. In den Kolben gibt man zwecks Siedeerleichterung einige kleine Schnitzel Filtrierpapier und erhitzt den Kolben dann auf dem Sandbade zur Austreibung von H_2S, bis ein über die Kolbenmündung gehaltenes Stück Bleipapier nicht mehr geschwärzt wird. Zu der warmen Lösung gibt man zwecks Oxydation des Eisens 5 ccm 40° Salpetersäure, läßt teilweise erkalten, versetzt mit 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung, um vorhandenes Mangan zu oxydieren, und fügt schließlich 100 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,910 und 10 ccm einer kalt gesättigten Ammoniumkarbonatlösung hinzu. Man schwenkt gut um und läßt erkalten. Inzwischen stellt man den Titer, d. i. eine ammoniakalische Zinklösung von bekanntem Zinkgehalt her, indem man eine dem Zinkgehalte des Erzes annähernd entsprechende Menge chemisch reinen Zinkes, etwa 0,9 bis 1,2 g, in einem 500 ccm-Kolben in 10 ccm. konz. Salzsäure und 5 ccm 40° Salpetersäure löst, mit 250 ccm Wasser verdünnt, und die gleichen Volumina Ammoniak und Ammoniumkarbonatlösung wie zu der Erzlösung zugibt Nach dem Erkalten füllt man Titer wie Erzlösung bis zur Marke auf, schüttelt gut um und filtriert die Erzlösung durch ein trocknes Faltenfilter in einen Erlenmeyerkolben (Trichter und Kolben müssen natürlich ebenfalls trocken sein). Von jeder Lösung pipettiert man nun 100 ccm heraus, läßt in dickwandige Gläser laufen und verdünnt mit je 200 ccm Wasser. Alsdann titriert man mit einer Schwefelnatriumlösung, die 20 g $Na_2S + 9aq$ im Liter gelöst enthält und auf den Kubikzentimeter etwa 0,0052 g Zink angibt, und zwar dergestalt, daß

man Titer und Erzlösung gleichzeitig titriert, indem man aus zwei nebeneinander stehenden 50 ccm-Büretten die Sulfidlösung abwechselnd in die Zinklösungen einlaufen läßt. Der erste Versuch wird wohl immer orientierender Natur sein. Man schüttelt gut um und setzt mittels dünner Glasstäbe gleichzeitig einen Tropfen von jeder Lösung auf einen Streifen Bleipapieres. Hierfür eignet sich am besten das im Handel unter dem Namen „Polkapapier“ erhältliche Bleipapier, hergestellt aus dem für die Fabrikation von Visitenkarten dienenden Glanzpapier, welches mit einer Schicht Bleikarbonat überzogen ist. Nachdem man die Tropfen 15 bis 20 Sekunden lang hat auf das Bleipapier einwirken lassen, spritzt man sie mittels einer Spritzflasche von dem Papier ab und stellt fest, ob an den Berührungsstellen eine Bräunung des Bleipapieres eingetreten ist. Ist dies nicht der Fall, so fährt man mit dem Schwefelnatriumzusatze fort, bis beide Tropfen nach gleich langer Einwirkung eine schwache, doch deutlich wahrnehmbare Bräunung von gleicher Nuance hervorgerufen haben.

Bezeichnet man die zur Herstellung des Titers abgewogene Menge reinen Zinkes mit a, die für 100 ccm des Titers verbrauchten Kubikzentimeter Schwefelnatriumlösung mit b, die zur Titration von 100 ccm der Erzlösung verbrauchten Kubikzentimeter Schwefelnatriumlösung mit c, so gibt die Gleichung

$$\% = \frac{40 \cdot a \cdot c}{b}$$

den Prozentgehalt der untersuchten Blende an Zink an.

Dies ist die Schaffnersche Methode, wie sie wohl heute allgemein in der Technik zur Bestimmung des Zinkes in Zinkerzen angewendet wird. Nun aber wird von mancher Seite behauptet, daß das fallende Eisenhydroxyd etwas Zink mitrisse. Handelt es sich daher um besonders genaue Bestimmungen, so kann man dem Titer eine dem Eisengehalt der Blende entsprechende Menge Eisenchlorid zusetzen.[1]

Blei: Zur Bestimmung des Bleies benutzt man den bei der Zinkbestimmung erhaltenen Schwefelwasserstoffniederschlag, den man, wie unter Pyriten angegeben, weiter behandelt.

Kupfer: 10 g der Blende werden, wie bei der Zinkbestimmung angegeben, aufgeschlossen, die Lösung zur Trockne verdampft, zum Rückstand 25 ccm konz. Salzsäure gegeben und abermals zur Trockne verdampft. Dann nimmt man mit 10 ccm konz. Salz-

1) Vergleiche hieruber Spezialwerke wie Nissenson, Nissenson & Pohl u.a.

säure auf, verdünnt mit 100 bis 200 ccm heißen Wassers und fällt nach dem Erkalten das Blei mit überschüssiger Schwefelsäure aus. Man filtriert kalt, wäscht mit etwas kaltem Wasser das Filter aus, reduziert in der Siedehitze mit Natriumhypophosphit, fällt mit Schwefelwasserstoff und filtriert, wie bei Pyriten angegeben. Der Sulfidniederschlag wird mit Natriumsulfidlösung behandelt, schließlich mit 5 % Salpetersäure gekocht, filtriert und, wie bekannt, elektrolysiert.

Eisen: siehe unter Pyriten; des geringeren Eisengehaltes wegen wägt man zweckmäßig 5 g Zinkblende ein.

Mangan: desgl.

Arsen: desgl.

Kalk und Magnesia: desgl.

Fluor: qualitativ: Man erhitzt einige Gramm der Blende im Reagensglase mit konz. Schwefelsäure und hält einen an einem Glasstabe hängenden Wassertropfen an die Mündung des Glases. Bei der Zersetzung des aus dem Fluor und der in jeder Blende enthaltenen Kieselsäure gebildeten Fluorsiliciums mit Wasser bildet sich Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure, die im Wassertropfen als milchige Trübung erscheint.

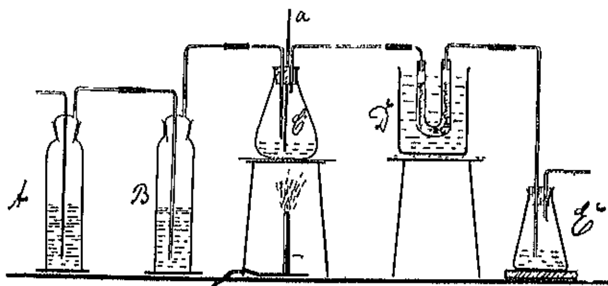


Fig. 7.

Quantitativ: Die Bestimmung wird nach Bullnheimer ausgeführt mittels des in Fig. 7 skizzierten Apparates.

Waschflasche *A* ist mit konz. Kalilauge, Waschflasche *B* mit konz. Schwefelsäure gefüllt zur Reinigung und Trocknung des während der Operation den Apparat passierenden Luftstromes. *C* ist ein Erlenmeyerkolben von 300 bis 350 ccm Inhalt, in den durch einen Gummistopfen mit dreifacher Bohrung außer den beiden Gasleitungsröhren das Thermometer *a* geführt ist. *D* ist ein mit Glaswolle gefülltes, in Kühlwasser befindliches U-Rohr zur Kondensation von etwa mitgerissenen Schwefelsäuredämpfen; es ist zu

empfehlen, zwei solcher Kondensröhren zwischen *C* und *E* zu schalten. In Vorlage *E* schließlich — einem Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt — befindet sich eine Lösung von 5 g Chlorkalium in 80 ccm Wasser. Anstatt dieser Vorlage kann man vorteilhaft eine Drehschmidtsche Waschflasche (Fig. 8) verwenden.

Nachdem der Apparat aufs sorgfältigste getrocknet und auf Dichtheit geprüft ist, bringt man 2,5 g der trocknen, fein gepulverten und mit 3 bis 5 g Quarzpulver aufs innigste gemischten Blende in den Zersetzungskolben *C*, fügt 20 g Chromtrioxyd und 100 ccm konz. Schwefelsäure hinzu. Wenn das Chromtrioxyd nicht absolut trocken ist, so ist es vorher mit der Schwefelsäure zu mischen und diese Mischung in den Kolben zu bringen. Nachdem man letzteren rasch verschlossen und zwecks Mischung des Inhalts leicht umgeschwenkt hat, beginnt man mit dem Durchleiten der gereinigten Luft. Nach einiger Zeit erwärmt man den auf einer Eisenplatte stehenden Kolben und läßt die Temperatur langsam auf 80° steigen. Es erfolgt nun, besonders bei schwefel- und fluorreichem Material, eine ziemlich lebhafte Reaktion, infolge deren die Temperatur von selbst steigt, so daß die Flamme eventl. ganz entfernt werden kann. Erst wenn die Sauerstoffentwicklung nachzulassen beginnt, was man an dem langsamen Durchstreichen der Gasblasen durch *E* erkennt, erwärmt man von neuem und steigert die Temperatur auf 150 bis 160°. Die Luftzufuhr kann während der Sauerstoffentwicklung ganz abgestellt werden. Nach dreistündigem Destillieren ist alles Fluorsilicium in die Vorlage übergegangen. In dieser befindet sich nun neben überschüssiger Chlorkaliumlösung Siliciumfluorkalium und die der Siliciumfluorwasserstoffsäure äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure:

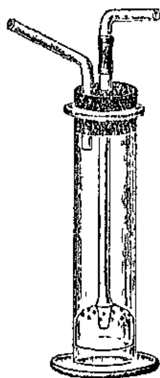
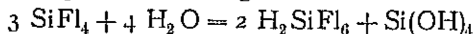
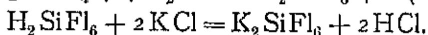


Fig. 8.



$$3\ SiFl_4 + 4\ H_2O = 2\ H_2SiFl_6 + Si(OH)_4$$



$$H_2SiFl_6 + 2\ KCl = K_2SiFl_6 + 2\ HCl.$$

Man nimmt die Vorlage vom Apparat ab, gibt zu dem Vorlageninhalt 80 ccm Alkohol zur vollständigen Abscheidung des Siliciumfluorkaliums und läßt einige Zeit bedeckt stehen. Inzwischen stellt man sich eine Lösung von Chlorkalium, Wasser und Alkohol in dem angewandten Mengenverhältnisse her und titriert mit n/10 Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator, um einen etwaigen Säuregehalt des verwendeten Alkohols festzustellen. Darauf titriert man in gleicher Weise den Vorlagen-

inhalt und bringt von den verbrauchten Kubikzentimetern Al den Verbrauch für den Alkohol in Abzug.

Aus obenstehenden Gleichungen ergibt sich, daß 1 l entspricht 3 Fl.

Quecksilber: qualitativ: Man mischt die trockne, fe gepulverte Blende innig mit wasserfreiem Natriumkarbonat, bri die Mischung in ein schwerschmelzbares Röhrchen, schichtet no etwas Natriumkarbonat oben auf und erhitzt stark, wobei sich etwa vorhandene Quecksilber in dem kälteren Teile der Röhre Form eines grauen Anfluges absetzt. Nach dem Erkalten g man in das Röhrchen zwei Tropfen konz. Salpetersäure und ein Tropfen konz. Jodkaliumlösung und erhitzt gelinde. Das fr werdende Jod verwandelt das graue Quecksilber in rotes Jod welches gegen die Salpetersäuredämpfe ziemlich beständig i während die etwa gleichzeitig gebildeten, ähnlich gefärbt Trijodide des Arsens und Antimons zersetzt und in farblose Ve bindungen verwandelt werden. Mitunter ist das Quecksilberjoc gelb gefärbt, verwandelt sich aber nach dem Erkalten in die ro Verbindung.

Gasreinigungsmasse.

Feuchtigkeit: 100 g der feuchten Masse werden mehre Stunden im Trockenschrank bei 100° getrocknet und zurückg wogen.[1] In der getrockneten und feinst gepulverten Substanz b stimmt man:

Gesamtschwefel: Die Bestimmung wird, wie unter Pyrite „Schwefel, feuchter Weg" angegeben, ausgeführt und das Result auf feuchte Substanz umgerechnet.

Glühverlust: 10 g werden in ein geräumiges Porzella schiffchen eingewogen und im Muffelöfchen 10 Stunden lang ge glüht, wobei man die glühende Masse öfters mit einem kleine Platinspatel umrührt. Nach dem Erkalten wägt man zurück un bestimmt in dem Abbrand den Schwefel analog, wie „bei Kiesab bränden, feuchter Weg" angegeben. Aus den so erhaltenen un auf feuchte Substanz umgerechneten Werten berechnet sich de nutzbare Schwefel: z. B:

Feuchtigkeit	= 32,80 %
Schwefel in der feuchten Substanz	= 21,84 %

1) Um Verflüchtigung von Schwefel zu vermeiden, trocknet man nich länger als eben erforderlich.

Glühverlust	= 59,00 %
Schwefel im Glührückstand	= 10,15 %
Nutzbarer Schwefel	= 17,68 %

Rohschwefel.

Feuchtigkeit: wird wie bei Gasreinigungsmasse bestimmt; um Verluste an Feuchtigkeit beim Pulvern zu vermeiden, benutzt man zur Feuchtigkeitsbestimmung die rohe Durchschnittsprobe, die allenfalls grob zerkleinert wird.

Schwefel und Rückstand: Im allgemeinen kann man sich mit folgender einfachen Schwefelbestimmung begnügen: 3 bis 5 g des Schwefels werden in einem tarierten Porzellantiegelchen verbrannt, und zwar dergestalt, daß man den Schwefel zur Entzündung bringt und ruhig abbrennen läßt. Glühen ist jedenfalls zu vermeiden, weil man sonst die im Rohschwefel häufig vorkommenden organischen Substanzen mit verbrennen und fehlerweise als Schwefel berechnen würde. Nach dem Erkalten wägt man den Rückstand zurück. Der Verlust gibt den nutzbaren Schwefel an. Handelt es sich um direkte Bestimmung des Schwefels, so führt man dieselbe durch Auslaugen des Rohschwefels mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet-Apparat (siehe Fig. 9) aus:

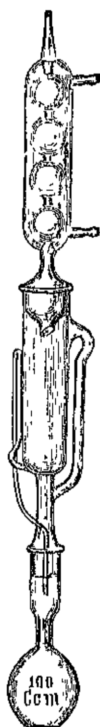


Fig. 9.

In eine getrocknete, entfettete Extraktionshülse nach Schleicher & Schüll wägt man 1 bis 2 g des gepulverten Schwefels ein und setzt die Hülse in das Extraktionsgefäß ein. Sodann füllt man in den getrockneten und tarierten Kolben etwa 75 ccm rückstandfreien Schwefelkohlenstoff, verbindet den Kolben mit dem Extraktionsgefäß, setzt auf letzteres den Kühler auf und setzt den Kolben der Temperatur eines Dampfbades aus, während man den Kühler mittels einer Klemme an einem Stativ befefestigt und so dem Apparat den nötigen Halt gibt. Die Dämpfe des siedenden Schwefelkohlenstoffs steigen nun durch das in der Zeichnung auf der rechten Seite befindliche Rohr auf und verdichten sich im Kühler, so daß das Kondensat auf den in der Papierhülse befindlichen Schwefel tropft. Sobald der kondensierte Schwefelkohlenstoff bis über die obere Krümmung des auf der gegenüberliegenden Seite befindlichen Heberrohres gestiegen ist, tritt der Heber in Funktion und entleert die durch die Papierhülse filtrierte Schwefellösung in den Kolben, von wo aus die Dämpfe immer wieder auf-

steigen und von neuem als Flüssigkeit auf den Schwefel fallen. der Leichtlöslichkeit des Schwefels in Schwefelkohlenstoff — 100 Schwefelkohlenstoff lösen bei 22⁰ 46 Teile Schwefel – ist die Extra sehr bald beendet. Nach beendeter Extraktion verbindet den Kolben mit einem Liebigschen Kühler und destilliert auf Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur den Schwefelko stoff ab. Diese Operation ist dem direkten Abdampfen v ziehen, da bei der Schwere der Schwefelkohlenstoffdämpfe immerhin leicht eine Entzündung derselben möglich ist. Kolben samt Schwefel trocknet man schließlich bei 100⁰ bis konstanten Gewicht, aber nicht länger, als eben erforderlich eine Verflüchtigung des Schwefels zu vermeiden.

Arsen: 10 g des gepulverten Schwefels werden mehr mit einigen Kubikzentimetern verdünnten Ammoniaks bei 80⁰ gezogen, die vereinigten Filtrate mit verdünnter Salzsäure sch angesäuert und das ausgeschiedene As_2S_3 auf tariertem F wie bei Pyriten angegeben, gesammelt. Handelt es sich regenerierten Schwefel, in dem das Arsen als arsenigsaure vorkommen kann, so zieht man 5 bis 10 g des Schwefels Schwefelkohlenstoff mehrmals aus und oxydiert den Rücks mit Königswasser. Die weitere Behandlung siehe unter A bestimmung in Pyriten.

Salpetersäure und Natriumnitrat.

Siehe Salpetersäurefabrikation.

B. Fertigfabrikate.

1. Rohe Schwefelsäure.

Der Gehalt an Schwefelsäure wird häufig nur durch stimmung der Baumégrade oder des spezifischen Gewichtes mittelt. Bei diesem Verfahren ist es erforderlich, daß die Spin allmonatlich einmal mit der Mohr-Westphalschen Wage, das Spindeln benutzte Thermometer ebenso oft mit einem Nor thermometer verglichen werden. Für jeden Grad über oder u 15⁰ Temperatur sind folgende Korrekturen anzubringen:

von 1,000	bis	1,170 = 0,0006	von	0⁰Bé	bis	30⁰Bé = 0,07⁰
„ 1,170	„	1,450 = 0,0007	„	30⁰ „	„	45⁰ „ = 0,06⁰
„ 1,450	„	1,580 = 0,0008	„	45⁰ „	„	65⁰ „ = 0,05⁰
„ 1,580	„	1,750 = 0,0009	„	65⁰ „	„	66⁰ „ = 0,04⁰
„ 1,750	„	1,820 = 0,0010				
„ 1,820	„	1,840 = 0,0008				

Da aber die Tabellen von Lunge und Isler — siehe Tabelle I Seite 92 — für chemisch reine Säuren berechnet sind, und da das spezifische Gewicht der rohen Säuren sehr von den in ihnen gelösten Verunreinigungen abhängt, so kann eine genaue Bestimmung des Säuregehaltes nur durch Titration erreicht werden. Das hier Gesagte gilt in gleicher Weise für rohe Salz- und Salpetersäure. Das Abwägen der Säuren geschieht in den üblichen Wägepipetten; man läßt etwa 2 g in vorgelegtes Wasser einlaufen und titriert mit n/1 Natronlauge · Indikator = Methylorange. Die Untersuchung der Schwefelsäure auf Verunreinigungen kann man beschränken auf die Bestimmung des Rückstandes, des Arsens und der Stickstoffsauren.

Rückstand: 50 bis 100 ccm der Säure werden in einer Platin- oder Quarzschale abgeraucht, geglüht und gewogen. Der Rückstand kann ev. noch, namentlich bei hohem Gewicht, auf Eisen und Blei untersucht werden.

Arsen: 50 ccm der Säure — bei hochkonzentrierten Säuren verdünnt man mit etwas Wasser — werden mit 50 g $FeSO_4$ und 200 ccm Salzsäure, wie unter Rohmaterialien angegeben, destilliert.

Salpetrige Säure: In hochkonzentrierten Säuren werden die Stickstoffsäuren selten mehr als in Spuren vorhanden sein. Bei größeren Mengen bestimmt man den Gehalt an HNO_2 durch Titration mit n/2 $KMnO_4$-Lösung, und zwar verfährt man dabei so, daß man die Säure aus einer Bürette mit Glashahn in die Permanganatlösung, die mit der fünffachen Menge Wassers von 30 bis 40° verdünnt ist, einlaufen läßt. Die Menge der vorzulegenden Permanganatlösung richtet sich nach der zu untersuchenden Säure; bei Kammersäure legt man 5 ccm, bei stärkeren Säuren 1 bis 2 ccm vor.

1 ccm n/2 $KMnO_4$-Lösung = 0,01175 g HNO_2 = 0,00951 g N_2O_3.

Salpetersäure: 5 ccm der Säure läßt man in den Einfülltrichter des Entwicklungsgefäßes — siehe Nitrometer unter Salpetersäurefabrikation — einlaufen und spült den Trichter mit 10 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure nach. Im übrigen verfährt man, wie unter Salpetersäurefabrikation angegeben ist:

1 ccm des reduzierten NO = 0,00282 g HNO_3.

Von dem gefundenen Resultat bringt man den für HNO_2 bestimmten, in HNO_3 umgerechneten Wert in Abzug.

Enthält die zu untersuchende Schwefelsäure merkliche Mengen von SO_2, was sich schon durch den Geruch wahrnehmbar macht, so würde man bei der HNO_2-Bestimmung einen zu hohen Wert

erhalten, da ja die schweflige Säure mittitriert würde. In dies
Falle bestimmt man nur die Gesamtstickstoffsäuren, als Salpet
säure berechnet, folgendermaßen:

In einem 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben oxydiert n die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsä mit Permanganatlösung. Zu der oxydierten Lösung gibt n 25 ccm der bei der Untersuchung der Endgase der Schwefelsäu fabrikation zu besprechenden schwefelsauren $FeSO_4$-Lösung, v schließt den Kolben mit einem Stopfen, durch den zwei Gl röhren geführt sind, verbindet den Kolben mit einem Kohlensäu apparat und kocht, wobei man die Luft in dem Kolben du Einleiten von Kohlensäure verdrängt, die Lösung stark ein. Na dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und titriert mit n/2 $KMnO$ Lösung zurück.

1 ccm n/2 $KMnO_4$-Lösung = 0,01576 g HNO_3.

2. Chemisch reine Schwefelsäure.[1]

Der Gehalt an Schwefelsäure wird, wie unter roher Schwef säure angegeben, durch Spindeln ermittelt.

Rückstand: 10 ccm der Säure sollen nach dem Verdamp und Glühen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Salpetersäure: Man verdünnt 1 ccm Schwefelsäure 9 ccm Wasser und schichtet diese Lösung auf 5 ccm Diphenylam lösung. An der Berührungsfläche der beiden Schichten darf ei blaue Zone nicht auftreten. Die Diphenylaminlösung wird berei durch Auflösen von 0,5 g Diphenylamin in 100 ccm reiner ko zentrierter, salpetersäurefreier Schwefelsäure und 20 ccm Wass

Selen: Beim Überschichten von 2 ccm Schwefelsäure 2 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,124, die ein Körnch Natriumsulfit gelöst enthält, soll weder eine rötliche Zone, no beim Erwärmen eine rot gefärbte Ausscheidung erfolgen.

Durch Kaliumpermanganat oxydierbare Veru reinigungen (HNO_2, SO_2): 15 ccm Schwefelsäure werden 60 ccm Wasser verdünnt und durch einen Tropfen n/10 Perma ganatlösung rosa gefärbt. Innerhalb 3 Minuten soll diese Färbu nicht verschwinden.

Halogenwasserstoffsäuren: 2 ccm Schwefelsäure, 30 ccm Wasser verdünnt, sollen durch einige Tropfen Silb nitratlösung nicht verändert werden.

1) Die Untersuchung der chemisch reinen Säuren erfolgt nach: Mer Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit.

Blei: 10 ccm der Säure sollen nach vorsichtigem Verdünnen mit 85proz. Alkohol nicht getrübt werden, nach 2 Stunden soll eine Abscheidung von Bleisulfat nicht erfolgt sein.

Schwermetalle und Kalk: a) 10 ccm Schwefelsäure werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit Ammoniaklösung im Überschuß versetzt. Auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelnatrium und Ammoniumoxalatlösung darf weder eine grüne Färbung noch eine Trübung eintreten.

b) 20 ccm der Säure, mit 100 ccm Wasser verdünnt, dürfen nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff keine braune Färbung zeigen, ferner sollen sich beim längeren Stehen keine braunen Flocken abscheiden (Zinn).

Ammoniumsalze: 2 ccm Schwefelsäure, mit 30 ccm Wasser verdünnt, werden mit einer Lösung von reinem KOH (1 : 6) bis zur alkalischen Reaktion und mit 10 bis 15 Tropfen Neßlers Reagens versetzt; es darf höchstens eine schwach gelbe, nicht aber braunrote Färbung oder gar Fällung eintreten.

Arsen: Mit Hilfe von 20 g arsenfreiem, granuliertem Zink und arsenfreier im Verhältnis 1 : 5 verdünnter Schwefelsäure wird die Wasserstoffentwicklung im Marshschen Apparat in Gang gesetzt. Sobald die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, erhitzt man die Reduktionsröhre zum Glühen und läßt sodann eine erkaltete Mischung von 10 ccm der zu prüfenden Schwefelsäure und 50 ccm Wasser zufließen. Nach einer halben Stunde soll sich ein Anflug von Arsen in der Röhre nicht zeigen.

Reines Zink reagiert sehr langsam mit reiner Schwefelsäure; um die Wasserstoffentwicklung in Gang zu bringen, gibt man deshalb wenige Tropfen verdünnter Platinchloridlösung in den Entwicklungskolben.

3. Rauchende Schwefelsäure oder Oleum.

Die Gehaltsbestimmung der rauchenden Schwefelsäure wird ebenso wie die der Schwefelsäure durch Titration mit n/1 Natronlauge ausgeführt. Aus dem erhaltenen Resultat berechnet sich der Gehalt an SO_3 nach der Formel:

$$\% \, SO_3 = \frac{a \cdot 80}{18}$$

a = durch Titration gefundene Prozente Schwefelsäure, vermindert um 100. Bis zu einem Gehalt von 10 % SO_3 kann man die Säure aus einer Wägepipette in etwa 25 bis 50 ccm Wasser einlaufen lassen, das sich in einem kleinen Erlenmeyerkolben be-

findet, dessen Hals man von anhaftendem Wasser befreit
man läßt die Säure, um Spritzen zu vermeiden, an der Wand
Kolbens hinablaufen, schüttelt schnell gut um und spült die Ko
wände mit etwas Wasser nach. Bei höherprozentigem O
würde man bei diesem Verfahren zu große Verluste durch
dampfen von SO_3 haben. Man schlägt darum folgenden
ein: Einen geeichten 500 ccm-Kolben füllt man zur Hälfte
Wasser, trocknet den Kolbenhals mittels Filtrierpapiers gut
versetzt den Kolbeninhalt in starke Rotation und läßt aus
Wägepipette etwa 5 g des zu untersuchenden Oleum in der
neigten Kolben einfließen. Der Kolben wird dann rasch mit e
Gummistopfen verschlossen und so lange geschüttelt, bis die
Dämpfe vollkommen vom Wasser absorbiert sind.
füllt schließlich zur Marke auf und titriert 100 ccm
verdünnten Säure, die mit einer ebenfalls geeichten Pi
dem Kolben entnommen werden, mit n/1 Natronla
Handelt es sich um stärkstes, d. h. über 70prozentiges Ol
so verfährt man folgendermaßen: Die Probeflasche, die
verflüssigte Oleum enthält, wird mit einem durchloc
Uhrglas bedeckt, durch die Durchbohrung das Röhr
des tarierten Kugelrohrs (Fig. 10) in das Oleum einge
und die Kugel gelinde mit einer kleinen Flamme erwä
Beim Abkühlen, das durch Aufblasen beschleunigt
saugt sich das Oleum in die Kugel hinein. Man sch
das Röhrchen rasch zu, wäscht gut ab, trocknet mit Fil
papier und wägt. Das Kugelröhrchen bringt man in e
mit 300 bis 400 ccm Wasser gefüllten $^1/_2$ l-Kolben, sch
denselben und schüttelt so lange kräftig, bis das
röhrchen zerbrochen ist und die SO_3-Dämpfe vom Wasser absor
sind. Man kann dann nach dem Erkalten direkt im Kolben
n/1 Natronlauge titrieren.


Fig. 10.

Alles nach dem Kontaktverfahren hergestellte Oleum en
mehr oder weniger an schwefliger Säure. Zur Bestimmung
selben titriert man die oben erhaltene neutrale Lösung
n/10 Jodlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indik
Für jeden Kubikzentimeter Jodlösung sind 0,05 ccm von der An
der bei der H_2SO_4-Bestimmung verbrauchten Kubikzentim
n/1 Natronlauge in Abzug zu bringen und dann erst der G
an SO_3 mit Hilfe obiger Formel zu berechnen.

Die höheren Konzentrationen der rauchenden Schwefels
sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und müssen vor der U

suchung verflüssigt werden. Zu diesem Zwecke ersetzt man den Stopfen der Probeflasche durch ein gut schließendes Uhrglas und erwärmt die Flasche auf einem Sandbade bei etwa 30°, bis die ganze Masse verflüssigt ist. Anhydrid und die diesem nahekommenden Konzentrationen können ohne große Verluste nicht so verflüssigt werden; hierbei verfährt man, wie folgt: Einige Stücke des Anhydrids, ungefähr 50 g, wägt man in einer Glasflasche mit eingeschliffenem Stopfen ab und gibt so viel genau titriertes Monohydrat hinzu, daß ein Oleum von ungefähr 70 % SO_3 entsteht.

Man befördert die Lösung, indem man bei lose aufgesetztem Stopfen auf dem Sandbade bei 30° erwärmt, und verfährt dann wie oben.

Rückstand: 100 g des Oleum werden, wie unter Schwefelsäure angegeben, verdampft. Den Rückstand kann man eventl. noch auf Eisen untersuchen.

4. Kiesabbrände.

Schwefel[1]: Trockner Weg: Man verfährt, wie unter Rohpyriten angegeben, nur mit dem Unterschied, daß man 2 g Substanz einwägt.

Feuchter Weg: 2,5 g des getrockneten und fein gepulverten Abbrandes dampft man in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 25 ccm 48° Salpetersäure auf dem Sand- oder im Luftbade ein, wobei man gegen Ende 10 ccm konz. Salzsäure zugibt, um Verluste durch Stoßen zu vermeiden. Zum Rückstand gibt man sodann 25 ccm konz. Salzsäure und dampft, um alle Salpetersäure zu entfernen, abermals zur Trockne ein. Den Rückstand erwärmt man alsdann mit 5 ccm konz. Salzsäure, bis alles gelöst ist, gibt 100 ccm Wasser hinzu, erwärmt noch einige Zeit und spült das Ganze in einen 50 ccm-Kolben. Man fällt noch heiß mit einem Überschuß von Ammoniak, füllt nach dem Erkalten zur Marke auf, schüttelt gut um und filtriert durch ein Faltenfilter in einen 200 ccm-Kolben bis zur Marke. Das Filtrat, das nun 2 g Einwage entspricht, spült man in einen Erlenmeyerkolben und fällt nach dem Ansäuern mit Chlorbaryum, wie hinlänglich bekannt.

Eisen: Man bringt 1 g des Abbrandes durch Erwärmen mit 50 ccm konz. Salzsäure in Lösung, dampft auf dem Sandbade etwa die Hälfte der Säure ab, verdünnt mit 50 ccm Wasser,

---

1) Tabelle IV gestattet, bei 2 g Einwage an der Hand des Baryumsulfatgewichtes den Prozentgehalt an Schwefel abzulesen.

reduziert mit metallischem eisenfreiem Zink und titriert mit K
Lösung, wie unter Rohmaterialien angegeben.

Kupfer: 10 g Kiesabbrand werden zweimal mit 40 bis konz. Salzsäure auf dem Sandbade bis fast zur Trockn gedampft. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wass filtriert. Das Filter wird, nachdem man den Rückstand g gewaschen hat, mitsamt dem Rückstand verascht, dann die fein zerrieben und nochmals mit konz. Salzsäure ausgekoc filtriert. In den vereinigten Filtraten bestimmt man das Ku gleicher Weise, wie bei den Rohmaterialien angegeben.

Arsen: Man destilliert direkt 5 bis 10 g Abbrand mit 2 konz. Salzsäure und 50 g Ferrosulfat, analog wie bei den Roh

Zink: Man bringt 1 g des Abbrandes durch Erwärm konz. Salzsäure in Lösung, dampft stark ein und verdün Wasser. Im übrigen verfährt man wie bei Rohpyriten.

5. Geröstete Zinkblende.

Gesamtschwefel: Trockner und feuchter Weg, sieh Kiesabbränden.

Sulfidschwefel: Die Bestimmung des Sulfidschwefe mit Hilfe des in Fig. 11 abgebildeten Apparates ausgeführt wägt man 2 g der trockn gepulverten Blende ein den Stopfen auf den und läßt von *B* aus konz. mit Zinnchlorür ge und 20 bis 25 ccm S vom spez. Gewicht 1,10 Kolben einlaufen. Ma nun mit kleiner Flamm beständigem Durchsaug mäßigen Luftstromes 15 Minuten lang, entfer die Flamme und sau weitere 15 Minuten Luft durch den Apparat. Der in Frei setzte Schwefelwasserstoff passiert in *C* und *D* je 20 ccm Ka azetatlösung (25 g Kadmiumazetat und 200 ccm Essigsäu Liter aufgefüllt). Nach Beendigung der Schwefelwasserstoffab vereinigt man den Inhalt der Flaschen *C* und *D* und gibt Kadmiumsulfid 10 bis 20 ccm n/10 Jodlösung, schüttelt läßt einige Zeit stehen und titriert mit n/10 Thiosulfatlös

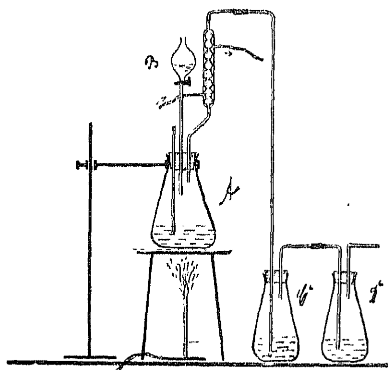
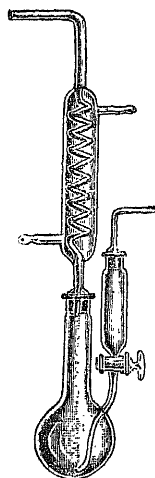


Fig. 11.

unverbrauchte Jod zurück. Ist die Lösung in *D* farblos geblieben, so ist aller Schwefelwasserstoff schon in *C* absorbiert, so daß man nur zum Inhalt von *C* Jod zuzusetzen hat.

1 ccm n/10 Jod = 0,0016 g Schwefel.

An Stelle des Zersetzungsapparates kann man recht bequem den in Fig. 12 abgebildeten Ledeburschen Kolben, wie er zur Bestimmung von Kohlenstoff und Graphit im Eisen dient, benutzen.


Fig. 12.

Sulfatschwefel: 2,5 g der trocknen und gepulverten Blende werden mit 50 ccm 10proz. Salzsäure 1 Stunde lang unter Kochen ausgezogen, das Eisen, wenn es sich um noch nicht vollständig geröstete Blende handelt, mit einigen Kubikzentimetern Bromwasser oxydiert und das Ganze in einen 250 ccm-Kolben gespült. Im übrigen verfährt man, wie unter Gesamtschwefel angegeben.

Die Bestimmung von Zink, Blei, Kalk und Magnesia wird in gleicher Weise wie bei Rohblenden, die von Kupfer analog wie in Kiesabbränden ausgeführt.

Analyse des bei der Schwefelsäurefabrikation abfallenden Bleisulfates.

Feuchtigkeit: Etwa 50 g des Bleisulfates werden in einem tarierten Schälchen bei 140° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach dem Erkalten zurückgewogen.

Blei: Feuchter Weg, Methode von C. und W. Zörnig: 1 g des trocknen und feingepulverten Bleisulfates wird in einer mit Uhrglas bedeckten Porzellanschale mit 50 ccm Königswasser auf dem Wasserbade erhitzt und schließlich unter Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure eingedampft. Das zurückbleibende Bleisulfat wird mit etwa 25 ccm einer 25proz. Ammoniumacetatlösung auf dem Wasserbade ausgezogen, vom Ungelösten abfiltriert, der Rückstand von neuem mit Ammoniumacetatlösung behandelt und filtriert und diese Manipulation wiederholt, bis alles Bleisulfat in Lösung gebracht ist. In die das Bleisulfat gelöst enthaltende Ammoniumazetatlösung wird sodann ein mäßiger Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, das ausgefällte Bleisulfid abfiltriert, mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, durch Erwärmen mit 5proz. Salpetersäure in Lösung gebracht, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und unter Zusatz von konz. Schwefelsäure eingedampft. Die weitere Behandlung des ausgeschiedenen Bleisulfates erfolgt wie bekannt.

Trockner Weg: 25 g des getrockneten und feingepulv
Bleisulfates werden mit 60 g einer aus 70 Teilen kalz.
28 Teilen kalz. Borax und 2 Teilen Weinstein bestehenden Misc
innig gemengt, das Gemenge in einen schmiedeeisernen T
gebracht und in einem Wind- oder anderen geeigneten Sch
ofen zur hellen Rotglut erhitzt, bis die Beschickung ruhig
wobei man letztere mit einem starken Eisendraht fortwähren
durchrührt. Man nimmt sodann den Tiegel aus dem Feuer,
etwas erkalten und gießt den dünnflüssigen Inhalt in eine
Graphit ausgestrichenen und angewärmten Einguß. Falls an
Tiegelwandungen geringe Mengen des Metalls hängen gebl
sind, schmilzt man sofort nach dem Ausgießen nochmals mit
obiger Mischung ein und verfährt wie oben. Nach dem Erk
zerschlägt man die erstarrte Schmelze durch loses Aufsch
mittels eines Hammers, reinigt den Regulus mit heißem Wa
oder, wenn nötig, mit etwas verdünnter Schwefelsäure und
nach dem Trocknen.

C. Betriebsanalysen.

Die Betriebsanalysen der Schwefelsäurefabrikation erstr
sich auf die regelmäßige Untersuchung der die Öfen verlass
Abbrände, die Untersuchung der Nitrose, die Bestimmung der
luste der Röstöfen und die verschiedenen Gasanalysen.

Betriebskontrolle der gerösteten Blenden und Pyrite.

a) Blenden: 2 g der fein gepulverten Substanz werd
ein Reagenzrohr gegeben, das bis oben mit kochendem W
gefüllt ist. Man läßt absitzen und filtriert die wässerige L
ab. Im Filtrat fällt man dann das Zink mit Ammoniak
Ammon- bezw. Natriumsulfid. Der abgesetzte Niederschlag ges
nach 15 Minuten zu taxieren, ob sich viel oder wenig $ZnSO_4$
Rösten gebildet hat.

Den im Reagenzrohr verbliebenen Rückstand kocht ma
Salzsäure vom spez. Gewicht 1,125, wobei man die Mündung
Rohres mit einem Stück Bleipapier bedeckt hält. Die Inte
des entstandenen Fleckes von Schwefelblei gestattet einen S
auf die Größe des Sulfidgehaltes.

b) Blenden und Pyrite: 1 g der gepulverten Substanz
in einem Kölbchen von 120 ccm Inhalt mit 8 ccm 48° Sal
säure übergossen, auf dem Sandbade zur Trockne verdampft,
10 ccm konz. Salzsäure zugegeben, annähernd zur Trockne

dampft und mit heißem Wasser aufgenommen. Man bringt nun die Flüssigkeit in eine abgesprengte, umgekehrte Flasche *A* (Fig. 13), deren Hals mit einem Gummistopfen verschlossen ist, durch dessen Bohrung ein Trichter *T* führt. Dieser trägt an seinem Rohre einen durch Quetschhahn *b* verschließbaren Gummischlauch. Oben ist der Trichter mit 2 Lagen Leinengaze verschlossen, zwischen denen sich 2 bis 3 Lagen Filtrierpapier befinden. Die warme Flüssigkeit muß bis über dieses Filter reichen. Man läßt nun aus einer Bürette Chlorbaryumlösung zulaufen, und zwar so viel, als einem Gehalt von 2 % Schwefel entspricht d. h. 4 ccm einer Lösung, die im Liter 38,09 g $BaCl + 2$ aq gelöst enthält; jedes Kubikzentimeter dieser Lösung zeigt 0,5 % Schwefel an. Man rührt gut um und entnimmt bei *b* eine filtrierte Probe, prüft dieselbe mit einigen Tropfen Chlorbaryumlösung, gibt diese, falls ein Niederschlag entsteht, nach *A* zurück, gibt noch 1 bis 2 Kubikzentimeter Chlorbaryumlösung hinzu u. s. f. Hat man die Reaktion überstürzt, so entfernt man das überschüssige Baryumchlorid durch Zusatz einiger Kubikzentimeter einer Schwefelsäure, die im Liter 15,29 g H_2SO_4 gelöst enthält, die also der Chlorbaryumlösung entspricht. Natürlich hat man dann vom Endergebnis die den verbrauchten Kubikzentimetern Schwefelsäure entsprechende Anzahl Kubikzentimeter Chlorbaryumlösung in Abzug zu bringen.

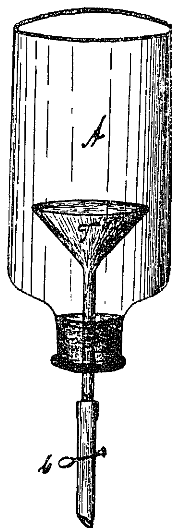
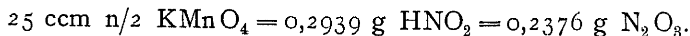


Fig. 13.

Untersuchung der Nitrose.

Die Untersuchung der Nitrose erstreckt sich auf die Bestimmung der salpetrigen Säure und der Gesamtstickstoffsäuren, als Salpetersäure berechnet.

Salpetrige Säure: Zu 25 ccm n/2 $KMnO_4$-Lösung, die mit der fünffachen Menge warmen Wassers von 30 bis 40° verdünnt sind, läßt man unter Umschütteln aus einer Bürette mit Glashahn die zu untersuchende Nitrose laufen, bis die Rotfärbung eben verschwindet:



$$25 \text{ ccm n/2 } KMnO_4 = 0{,}2939 \text{ g } HNO_2 = 0{,}2376 \text{ g } N_2O_3.$$

Man gibt den Gehalt im Liter an oder rechnet mit Hilfe des spez. Gewichtes auf Prozente um.

Gesamtstickstoffsäuren als Salpetersäure berech
Die Bestimmung wird im Nitrometer wie die Bestimmung
Salpetersäure in der Rohschwefelsäure ausgeführt.

Bestimmung der Verluste der Röstöfen.

Die Röstgase können in die Feuerzüge eintreten und g
somit für die Fabrikation verloren. Zur Bestimmung dieser
luste bohrt man die Feuerzüge an und führt in die Bohrung
eisernes Rohr ein, das man gut abdichtet. Mit dem aus
Zügen herausragenden Ende des Rohres verbindet man de
Fig. 14 abgebildeten Absorpt
apparat, der mit 250 ccm dop
normaler Natronlauge besc
ist (der Kolben enthält
190 ccm, das Kugelrohr 60
Mit Hilfe eines Siphons s

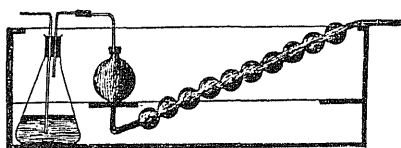


Fig. 14.

man nun 100 bis 300 l der Feuergase in langsamem Strome d
den Absorptionsapparat. Vorteilhaft schaltet man zwischen
Eisenrohr und den Apparat ein mit Glas- oder Asbest
gefülltes U-Rohr, um die von den Feuergasen mitgeriss
Kohleteilchen zurückzuhalten. Man füllt schließlich den Inhalt
Apparates zu $^1/_2$ Liter auf, oxydiert 100 ccm der Lösung
Bromwasser und fällt nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schw
säure mit Chlorbaryum bei Siedetemperatur. Man berechne
SO_2 und gibt den Gehalt an SO_2 im Kubikmeter an.

Bestimmung des Sauerstoff- und Schwefligsäuregehaltes der Röstofengase.

Sauerstoff: Die Bestimmung des Sauerstoffes geschieht,
unter Kontrolle der Feuerungen angegeben. Man entfernt
vor mit Hilfe der Kalilauge in Pipette I die sauren Gase
bestimmt sodann den Sauerstoff durch Absorption in Pipett
Will man an Stelle der alkalischen Pyrogallussäurelösung feuc
Phosphor in dünnen Stengelchen zur Absorption des Sauerst
verwenden, so ist darauf zu achten, daß Phosphor unter 16°
Sauerstoff nicht reagiert. Die den Phosphor enthaltende Pi
muß dann entsprechend erwärmt werden, was schon durch
bloße Hand erreicht werden kann.

Schweflige Säure: Die SO_2 wird bestimmt nach
Methode von Reich mit dem dafür von Lunge angegeb
Apparate (Fig. 15).

Die weithalsige Flasche *A*, von ungefähr 200 ccm Inhalt, ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen; durch zwei seiner Bohrungen sind die Rohre *a* und *e* geführt, während die dritte etwas weitere Bohrung durch Stopfen *d* verschließbar ist. Flasche *A* ist durch einen Kautschukschlauch mit Aspirator *B*, einer Flasche von 1 bis 2 Liter Inhalt, verbunden, der mittels Hebers *g* die dem während der Operation angesaugten Gase entsprechende Wassermenge durch *h* nach Meßzylinder *C* — 250 ccm Inhalt — abgibt.

Zur Bestimmung wird *B* mit Wasser fast gefüllt; in *A* gibt man nach Wegnahme von *d* etwa 50 ccm dest. Wassers, etwas Stärkelösung, Natriumbikarbonat und so viel Jodlösung, daß das Wasser intensiv blau gefärbt ist, schließt *d* wieder und bringt den Apparat mit der Gasquelle in Verbindung, indem man Stopfen *c* in das zu diesem Zweck in dem Gasleitungsrohr angebrachte Loch einsetzt.[1] Sodann prüft man den Apparat auf dichten Schluß, zu welchem Zweck man Quetschhahn *m* schließt und Quetschhahn *i* öffnet: es darf nur kurze Zeit Wasser aus *h* ausfließen. Nunmehr füllt man Kautschukschlauch *b* und Rohr *a* mit dem zu untersuchenden Gase, indem man zuerst Quetschhahn *m* und dann Quetschhahn *i* so weit öffnet, daß das Wasser aus *B* langsam ausfließt und das angesaugte Gas in einzelnen Blasen durch *a* eintritt und die in *A* befindliche Jodstärkelösung passiert. Ist Entfärbung der Lösung eingetreten, so schließt man *i*, gibt durch *d* 10 ccm n/10 Jodlösung in *A* und setzt *d* wieder ein.

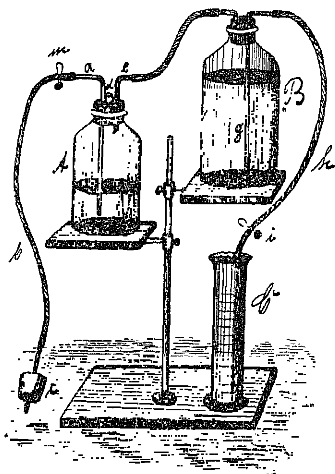


Fig. 15.

Vor Beginn der eigentlichen Bestimmung hat man noch das anzusaugende Gas bis an das untere Ende des Rohres *a* herabzudrücken, um die in *A* enthaltene Luft bis zu dem Grade zu verdünnen, bei dem nachher beobachtet wird. Zu diesem Zwecke öffnet man vorsichtig Quetschhahn *i* und schließt ihn wieder, wenn das Röstgas bis zur unteren Spitze von *a* gesaugt ist. Man gießt

1) Es ist zu empfehlen, zwischen Apparat und Gasquelle ein Asbestfilter zu schalten, um die arsenige Säure zurückzuhalten, deren Vorhandensein zu Fehlern Anlaß geben kann.

das in C angesammelte Wasser aus, stellt C wieder unter, ö
und läßt den Gasstrom A passieren, wobei man A so lang
schwenkt, bis Entfärbung der Lösung eingetreten ist. Dann
geschlossen und das Volumen des in C angesammelten W
abgelesen, es seien a ccm. Da die während der Operation e
Umsetzung nach der Gleichung



$$2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ$$

verläuft, so entsprechen die verbrauchten 10 ccm n/10 Jod
0,032 g SO_2, d. i. 11,18 ccm SO_2 bei 0^0 und 760 mm nach den Ta
von Landolt-Börnstein. Da das Volumen des abgela
Wassers a ccm beträgt, so sind während der Operation $a + 11,1$
Gas durch A gesaugt worden; danach berechnet sich der Vol
prozentgehalt an SO_2 zu

$$\text{Vol.-Prozente: } \frac{11,18 \cdot 100}{a + 11,18}.$$

Folgende Tabelle gestattet, an der Hand der Zahl de
gelaufenen Kubikzentimeter Wasser den Prozentgehalt an
— natürlich etwas abgerundet — abzulesen.

Ausgeflossenes Wasser ccm	Gehalt des Gases an Vol.-Proz. SO_2	Ausgeflossenes Wasser ccm	Gehalt des G an Vol.-Proz.
82	12	128	8
86	11,5	138	7,5
90	11	148	7
95	10,5	160	6,5
100	10	175	6
106	9,5	192	5,5
113	9	212	5
120	8,5		

Hierbei ist das abgelesene Volumen nicht auf Normalzu
reduziert. Da es sich bei diesen Untersuchungen jedoch meist
um Vergleichsbestimmungen handelt, so kann man von einer K
tur absehen. Anderenfalls reduziert man das erhaltene Vo
auf 0^0 und 760 mm und liest dann in obenstehender Tabel

Nach dieser Methode bestimmt man natürlich nur die
nicht aber die SO_3, die bis zu recht bedeutenden Mengen i
Röstgasen enthalten sein kann. Zur Bestimmung der Gesam
($SO_2 + SO_3$) dient derselbe Apparat, der an Stelle der n/1
lösung mit 10 ccm einer mittels Phenolphthalein gefärbten n/10 N
lauge (möglichst karbonatfrei) beschickt ist. Die Analyse w
gleicher Weise ausgeführt und das Resultat in gleicher Weis
rechnet oder aus der Tabelle abgelesen. Die Differenz zwi
beiden Bestimmungen wird schließlich auf SO_3 umgerechnet.

Untersuchung der Endgase.

Sauerstoff: siehe unter Röstgasen.

Säuren des Schwefels und Stickstoffs: Der Gehalt der Endgase an Säuren des Schwefels und Stickstoffs wird nach Lunge folgendermaßen bestimmt:

Von dem aus dem Gay-Lussac-Turme austretenden Gase saugt man während 24 Stunden mindestens 500 l mittels eines konstant wirkenden Aspirators ab. Das abgesaugte Gas passiert dabei vier Absorptionsflaschen, von denen die drei ersten mit je 100 ccm salpeterfreier n/1 Natronlauge in 75 cm hoher Schicht, die letzte mit dest. Wasser gefüllt ist. (Anstatt dieser Apparatur kann man sich auch ganz bequem des in Fig. 14 abgebildeten Apparates bedienen; man verteilt dann entsprechend die 300 ccm n/1 Natronlauge auf Erlenmeyerkolben und Zehnkugelrohr.) Das abgesaugte Volumen wird möglichst genau bestimmt und auf Normalzustand reduziert. Nun vereinigt man den Inhalt der vier Flaschen in einem 600 ccm-Kolben und füllt zur Marke auf. 200 ccm davon titriert man sodann mit n/1 Schwefelsäure zurück und bestimmt so die Gesamtazidität (H_2SO_4, SO_2, HNO_3 und N_2O_3). Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Schwefelsäure sei x. Andere 200 ccm werden allmählich unter Umschütteln in eine warme, mit Schwefelsäure stark angesäuerte Permanganatlösung gegossen, wobei noch etwas Überschuß an Permanganat bleiben soll, den man mit wenig schwefliger Säure wegnimmt. Alle Säuren des Stickstoffes sind jetzt in Salpetersäure übergeführt. Man bringt nun in einen Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt 25 ccm einer schwefelsauren Ferrosulfatlösung (100 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + 100 ccm 66 gräd. H_2SO_4 im Liter), die mit einer n/2 Permanganatlösung verglichen ist, gibt noch 25 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure zu und setzt nach dem Erkalten die 200 ccm der präparierten Salpetersäurelösung hinzu. Man kocht dann unter Einleiten von Kohlensäure, wie unter Salpetersäurebestimmung in der Rohschwefelsäure angegeben, und titriert schließlich das nicht oxydierte Eisen, zurück. Hierzu brauche man y Kubikzentimeter, während z Kubikzentimeter der n/2 Permanganatlösung den 25 ccm Ferrosulfatlösung, die man des öfteren gegen die Permanganatlösung einstellen muß, entsprechen mögen.

Aus den gefundenen Zahlen x, y, z und V (gemessenes und reduziertes Volumen des durch den Apparat gesaugten Gases) lassen sich die gesuchten Größen durch folgende Gleichungen berechnen:

1. Gesamtazidität, ausgedrückt in g SO_3 im Kubikmete

$$\frac{0{,}120\,(100-x)\cdot 1000}{V}.$$

2. Schwefel in g im Kubikmeter:

$$\frac{0{,}008\,(600-6\,x-z+y)\cdot 1000}{V}.$$

3. Stickstoff in g im Kubikmeter:

$$\frac{0{,}007\,(z-y)\cdot 1000}{V}.$$

Will man auch das Stickoxyd, das die Absorptionsflas ohne absorbiert zu werden, passiert hat, bestimmen, so sch man hinter die Absorptionsflaschen ein bezw. hinter das erste ein zweites Zehnkugelrohr, das mit 30 ccm n/2 Permanganatlö und 1 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,25 besc ist. Nach 24stündigem Durchsaugen spült man den Inhalt Rohres in einen Erlenmeyerkolben, gibt 50 ccm obiger schw saurer Ferrosulfatlösung hinzu, schüttelt gut um und titrier entfärbte Lösung mit n/2 Permanganatlösung bis zu bleibe Rosafärbung zurück; zum Zurücktitrieren habe man u ccm gebra Da das Stickoxyd hiernach $(30+u-2\,z)$ ccm n/2 Permang lösung verbraucht hat, so berechnet sich sein Gehalt im du gesaugten Gase zu

$$N=\frac{0{,}007\,(30+u-2\,z)\cdot 1000}{3\,V}.$$

IV. Salpetersäurefabrikation.

A. Rohmaterialien.

1. Natriumnitrat.
2. Schwefelsäure.

1. Natriumnitrat.

Vielfach, und allgemein wohl in Händlerkreisen, begnügt sich, im Chilesalpeter nur Feuchtigkeit, Unlösliches, Chlornat und Natriumsulfat zu bestimmen, und nimmt den Rest als Natr nitrat an. Da aber alles Nitrat mehr oder weniger Kalisalp Jodid, Jodat und Perchlorat enthält, so kann nur eine dir Analyse der gebundenen Salpetersäure Aufschluß über den V

des Produktes geben. Die Untersuchung des Nitrates gestaltet sich folgendermaßen:

Feuchtigkeit: 50 g Nitrat werden im tarierten Schälchen mehrere Stunden bei 120 bis 130° getrocknet und gewogen.

Unlösliches: 20 g des feuchten Produktes werden in Wasser gelöst, das Unlösliche auf getrocknetem und tariertem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen. Das Filtrat wird auf 250 ccm aufgefüllt und hierin bestimmt:

Chlorid: 50 ccm werden mit n/10 Silbernitratlösung — Indikator: Kaliumchromat — titriert.

$$1 \text{ ccm } n/10 \ AgNO_3 = 0{,}146 \% \ NaCl.$$

Sulfat: Andere 50 ccm werden mit Salzsäure angesäuert und in der Siedehitze mit Chlorbaryumlösung gefällt:

$$0{,}01 \text{ g } BaSO_4 = 0{,}15 \% \ Na_2SO_4.$$

Kaliumnitrat: 1 g Nitrat wird in wenig Wasser gelöst, filtriert und mehrere Male mit konz. Salzsäure eingedampft, um alle Salpetersäure zu entfernen. Dann gibt man verd. Platinchloridlösung (1 : 10) hinzu und dampft bis zur Sirupdicke ein. Man nimmt alsdann mit Alkohol auf, filtriert durch ein getrocknetes und tariertes Filter, wäscht mit Alkohol, bis die ablaufenden Tropfen farblos erscheinen, und wägt nach dem Trocknen.

$$0{,}1 \text{ g } K_2PtCl_6 = 4{,}16 \% \ KNO_3.$$

Perchlorat: 5 g der getrockneten und feingepulverten Substanz werden mit 7 g Ätzkalk, dessen etwaiger Chlorgehalt vorher bestimmt sein muß, innig gemengt und im bedeckten Platintiegel etwa $^1/_2$ Stunde lang geglüht. Die Masse bringt man nach dem Erkalten in einen 125 ccm-Kolben, läßt eine Stunde stehen, um die löslichen Salze in Lösung zu bringen, füllt zur Marke auf und gibt noch 3 ccm Wasser hinzu. Diese 3 ccm entsprechen dem vom Kalk eingenommenen Volumen. Nachdem man gut durchgeschüttelt hat, werden 100 ccm abfiltriert, mit verd. Salpetersäure neutralisiert und mit n/10 Silbernitratlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator titriert. Aus der Differenz dieser und der NaCl-Bestimmung berechnet sich das Perchlorat.

Gesamtjodnachweis: Man begnügt sich mit einer qualitativen Bestimmung. Da das Jod teils als Jodid, teils als Jodat vorhanden ist, so reduziert man in einem Reagenzglas 5 g des in 15 ccm Wasser gelösten und mit wenig verd. Schwefelsäure versetzten Nitrates mit einem Stückchen met. Zinkes. Man erhitzt alsdann zum Sieden und schüttelt nach dem Erkalten mit einigen

Tropfen Schwefelkohlenstoff aus. Aus der Stärke der Violettfärb kann man auf den Jodgehalt schließen.

Nitrat: Die bei der Feuchtigkeitsbestimmung erhaltene troc Substanz wird fein gepulvert, 0,4 g in ein Wägegläschen mit geschliffenem Stopfen gebracht, nochmals etwa $^1/_4$ Stunde 110^0 getrocknet, nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen, Inhalt des Gläschens vorsichtig in den Einfülltrichter *d* des Z setzungsgefäßes *D* (Fig. 16) gegeben und das leere Gläschen zurü gewogen. Vorher überzeugt man sich, ob auch die Dreiweghä *a*, *b* und *c* luftdicht schließen. Zu dies Zwecke senkt man die Niveaurohre bezw. *C*; in *D* bezw. in *A* und *B* entst ein Vakuum. Hebt man nun die Nive rohre wieder, so muß das Quecksil die Röhren *D*, *A* und *B* vollständig füllen, was unter hartem Schlag geschie ein Gasrest darf in den Röhren ni bemerkbar sein. Ferner ist selbstv ständlich, daß die Teilung der M röhren stimmt. Benutzt man die 130 c fassende Meßröhre *B* (bei salpet säurereichen Verbindungen wie Nitrat Nitriten, Salpetersäure), so ist *i*, benu man die 50 ccm fassende Meßröhre (bei salpetersäurearmen Verbindung wie Nitrose, Bisulfat, Konversionssa so ist *k* durch eine Klemmschraube a

Fig. 16.

zusperren. Man löst nun das im Trichter befindliche Nitrat gut als möglich mit $^1/_2$ ccm heißen Wassers, saugt die Lösu nebst Ungelöstem bei wenig geöffnetem Hahn *a* durch Senk von *E* in das Gefäß *D*, spült den Trichter zuerst mit $^1/_2$ bis 1 cc heißen Wassers nach, saugt das Wasser in das Gefäß, wiederh diese Manipulation mehrmals mit einigen Kubikzentimeter konz. rein Schwefelsäure — zusammen etwa 15 ccm — und schließt Hahn sorgfältig. Natürlich darf man außer der Flüssigkeit keine Lu in den Apparat saugen. Dann nimmt man das Entwicklung gefäß aus dem Stativ und schüttelt es kräftig 2 bis 3 Minut lang, wobei man darauf achtet, daß die Schwefelsäure d Schlauch *h* möglichst nicht berührt. Man stellt *E* und *D* ungefä ein, um große Druckdifferenzen zu vermeiden, schüttelt na etwa 5 Minuten nochmals kurze Zeit, verbindet *e* und *f*, die n

Quecksilber gefüllt sind, mittels eines Stückes ebenfalls mit Quecksilber gefüllten Vakuumschlauches und drückt das Stickoxyd nach *B* hinüber. Man stellt ungefähr ein, wartet eine halbe Stunde, stellt genau ein, liest Volumen, Temperatur und Luftdruck ab und rechnet auf Normalvolumen um nach der Formel:

$$V_1 = \frac{V \cdot b}{760\,(1 + \alpha t)}$$

$$1 \text{ ccm } NO = 0{,}003806 \text{ g } NaNO_3.$$

Vielfach nimmt man die Zersetzung des Nitrates in der Meßröhre selbst vor. An Stelle von *g* bezw. *g'* befindet sich dann ein Einfülltrichter wie *d*. Bei diesem Verfahren stellt man beim

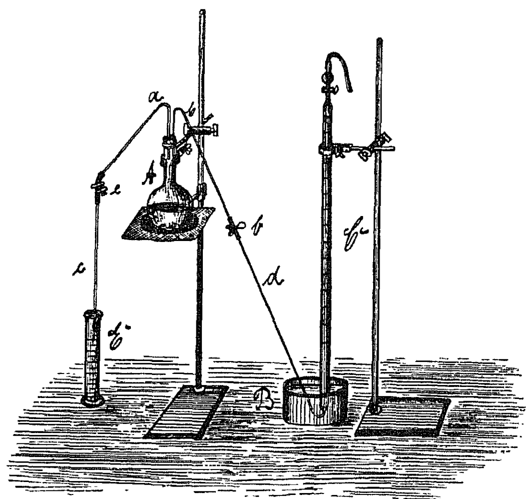


Fig. 17.

Ablesen ebenfalls die Quecksilberkuppen ein; nur muß man dann noch die Anzahl der von der Schwefelsäuresäule eingenommenen Kubikzentimeter durch 6,5 dividieren und den erhaltenen Wert vom abgelesenen Luftdruck abziehen.

Ist man nicht im Besitze eines Nitrometers, so führt man die Nitratbestimmung, allerdings weniger bequem, nach der Methode von Schulze-Tiemann (siehe Fig. 17) aus.

Kolben *A*, der 0,15 bis 0,17 g Nitrat in 100 ccm Wasser gelöst enthält, ist durch einen Gummistopfen verschlossen, durch den die beiden Rohre *a* und *b* geführt sind; *b* schneidet mit dem unteren Rand des Stopfens ab, während *a* zu einer nicht zu engen Spitze ausgezogen ist und etwa 2 cm in den Kolben hineinragt.

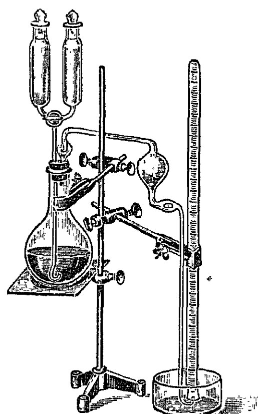
Durch einen kurzen Kautschukschlauch ist *a* mit dem Verlängerungsrohr *c*, *b* mit dem Verlängerungsrohr *d* verbunden; letzteres ist an seinem freien Ende nach oben umgebogen. Die Kautschukschläuche sind durch die Quetschhähne *e* bezw. *f* verschließbar. Wanne *B* und die enge, in $^1/_{10}$ ccm geteilte Meßröhre *C* sind mit ausgekochter Natronlauge gefüllt. Man öffnet nun die Quetschhähne, zieht Rohr *d* aus der Wanne heraus und kocht die Lösung im Kolben zwecks Verdrängung der Luft stark ein. Dann bringt man das Rohr *d* wieder in die Wanne und führt es nach einiger Zeit unter die gefüllte Meßröhre; innerhalb einiger Minuten dürfen sich in der Röhre wahrnehmbare Mengen eines Gases nicht bilden. Man schließt nun Quetschhahn *f* und läßt die Wasserdämpfe während einiger Minuten durch *a c* entweichen. Während die Lösung noch immer kocht, bringt man unter das Rohr *c* einen kleinen Meßzylinder *E*, mit gesättigter Eisenchlorürlösung gefüllt. Man entfernt nun die Flamme und schließt *e*, sobald 10 ccm der Eisenlösung in den Kolben eingetreten sind. In gleicher Weise saugt man zweimal 5 bis 10 ccm konz. Salzsäure nach und schließt *e* wieder. Bei der ganzen Operation ist das Eintreten von Luft in den Apparat natürlich aufs sorgfältigste zu vermeiden. Man erwärmt nun den Kolben gelinde, bis die Schlauchverbindungen anfangen, sich zu blähen. Dann entfernt man Quetschhahn *f* und verschließt gleichzeitig die Schlauchverbindung mit den Fingern, um feststellen zu können, wann der Druck im Kolben stark genug ist, um das gebildete NO in die Meßröhre hinüberzudrücken. Allmählich steigert man die Temperatur, bis das Gasvolumen in der Meßröhre nicht mehr zunimmt. Um den in der Kolbenflüssigkeit noch gelösten Rest von NO zu gewinnen, schließt man den Quetschhahn *f* wieder, entfernt gleichzeitig die Flamme und läßt durch Abkühlen eine Druckverminderung im Kolben eintreten, was man durch Aufblasen auf den Kolben beschleunigen kann. Man erwärmt von neuem, verfährt wie oben und destilliert, bis die letzten Gasreste übergetrieben sind. Man entfernt sodann Rohr *d* aus der Wanne und bringt mit Hilfe eines untergehaltenen mit Lauge gefüllten Schälchens die Meßröhre *C* in einen hohen Zylinder, der so viel Wasser von Zimmertemperatur enthält, daß die Röhre darin untertauchen kann. Nach 15 bis 20 Minuten bestimmt man die Temperatur des Wassers, zieht die Meßröhre, wobei man sie, um Erwärmung durch die Hand und dadurch bedingte Ausdehnung des Gases zu vermeiden, an der Spitze anfaßt, so weit aus dem Wasser, daß dieses inner- und außerhalb

der Röhre gleich hoch steht, liest das Volumen ab, notiert den Barometerstand und berechnet den Gehalt des untersuchten Nitrates an $NaNO_3$ nach der Formel:

$$\% \, NaNO_3 = \frac{V(b-h) \cdot 0{,}0013428 \cdot NaNO_3 \cdot 100}{760(1+\alpha t) \cdot NO \cdot a}.$$

V = abgelesenes Volumen,
b = Barometerstand,
t = abgelesene Temperatur,
h = Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur,
a = Gewicht des angewandten Nitrates.

Von Commanducci ist ein in Fig. 18 abgebildeter und im Handel befindlicher Apparat zur Nitratbestimmung nach der Methode von Schulze-Tiemann konstruiert. Näheres hierüber siehe Chemisches Centralblatt 1903 S. 194.


Fig. 18.

2. Schwefelsäure.

Es genügt, den Gehalt der Schwefelsäure, 60° bezw. 66° Bé, mittels einer genauen Bauméspindel festzustellen.

B. Fertigfabrikate.

Rohe Salpetersäure.

Salpetersäure: Wird der Gehalt an HNO_3 durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes oder der Baumégrade ermittelt (siehe Tabelle II, Seite 96), so machen sich folgende Korrekturen nötig:

Bei Bestimmung des spezifischen Gewichtes für Temperaturen zwischen 13 und 17°.

Volumengewicht	Korrektur für ± 1°	Volumengewicht	Korrektur für ± 1°	Volumengewicht	Korrektur für ± 1°
1,000 — 1,020	± 0,0001	1,162 — 1,200	± 0,0007	1,366 — 1,400	± 0,0013
1,021 — 1,040	0,0002	1,201 — 1,245	0,0008	1,401 — 1,435	0,0014
1,041 — 1,070	0,0003	1,246 — 1,280	0,0009	1,436 — 1,490	0,0015
1.071 — 1,100	0,0004	1,281 — 1,310	0,0010	1,491 — 1,500	0,0016
1,101 — 1,130	0,0005	1,311 — 1.350	0,0011	1,501 — 1,520	0,0017
1,131 — 1,161	0,0006	1,351 — 1,365	0,0012		

Bei Bestimmung der Baumégrade ist für 36grädige, 40grädige, bezw. für 48grädige Säure für je 1 ⁰ Temperatur eine Korrektur von $\pm$ 0,1, $\pm$ 0,11 bezw. $\pm$ 0,12 ⁰ Bé anzubringen. Wirklich zuverlässige Resultate erhält man natürlich nur durch Titration oder durch Bestimmung im Nitrometer, was besonders für die hochprozentigen Säuren gilt, bei denen das spezifische Gewicht durch einen mehr oder minder hohen Gehalt an N_2O_4 stark beeinflußt wird. Zur Titration läßt man 2 bis 3 g der zu untersuchenden Säure aus einer Wägepipette in vorgelegte überschüssige n/1 Natronlauge laufen und titriert dann die unverbrauchte Lauge mit n/1 Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator zurück. Auf diese Weise kann freie salpetrige Säure nicht störend auf das Methylorange einwirken. Zur Bestimmung mittels des Nitrometers läßt man 0,55 g der 36 grädigen Säure — stärkere Säuren sind durch Einlaufenlassen in eiskaltes Wasser auf 36⁰ herunterzustellen, um nicht zu große Verluste beim Einwägen durch Verdampfen zu haben — aus einer Wägepipette in den Einfülltrichter des Zersetzungsgefäßes einlaufen und verfährt, wie bei der Nitratbestimmung angegeben:

1 ccm des reduzierten NO = 0,002820 g HNO_3.

N_2O_4: 10 ccm der Säure läßt man in 50 bis 100 ccm kalten Wassers einlaufen und titriert mit n/2 Permanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung.

1 ccm n/2 $KMnO_4$ = 0,023 g N_2O_4.

Handelt es sich um Säure von 48⁰ Bé, so wendet man 15 ccm Säure zur Titration an; jeder verbrauchte Kubikzentimeter n/2 $KMnO_4$-Lösung zeigt dann 0,1 % N_2O_4 an.

Chlor: 25 ccm der mit dem gleichen Volumen Wassers verdünnten Säure werden vorsichtig mit Cl-freier Soda neutralisiert und mit n/10 Silbernitratlösung unter Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung titriert.

1 ccm n/10 $AgNO_3$ = 0,00355 g Cl.

Gesamtschwefelsäure: 25 bis 50 ccm der Säure werden auf dem Wasserbade vollkommen abgeraucht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung, wenn nötig, filtriert, zum Sieden erhitzt und mit siedender Chlorbaryumlösung gefällt.

1 g $BaSO_4$ = 0,4202 g H_2SO_4.

Rückstand: 100 ccm der Säure werden in einer tatrierten Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, geglüht und gewogen. Im Rückstand kann man eventuell noch eine Eisenbestimmung vornehmen, indem man mit einigen Tropfen ver-

dünnter Salzsäure und etwas Wasser löst, filtriert und mit Ammoniak Eisen samt Tonerde fällt.

Qualitativer Jodnachweis: 5 ccm der Säure werden mit 5 bis 10 ccm Wasser verdünnt und mit einem Stückchen metallischen Zinkes reduziert. Im übrigen siehe unter Natriumnitrat.

Alle Angaben macht man pro Liter oder rechnet sie mit Hilfe des spezifischen Gewichtes in Prozente um.

Chemisch reine Salpetersäure.

Salpetersäure: Säuren bis 40° können mit der Baumé-spindel gemessen werden. Siehe Tabelle II, Seite 93. Höhergrädige Säuren sind am besten mit n/1 Natronlauge zu titrieren.

Rückstand: 10 ccm Salpetersäure sollen nach dem Eindampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Schwefelsäure: 5 bis 15 ccm der Säure (die anzuwendende Menge richtet sich nach der Stärke der Säure) werden mit 90 ccm Wasser versetzt und wenig Chlorbaryumlösung zugegeben; nach 12 stündigem Stehen soll eine Abscheidung von $BaSO_4$ nicht erfolgen.

Halogenwasserstoffsäuren: 5 bis 15 ccm der mit 90 ccm Wasser verdünnten Säure sollen durch Silbernitratlösung nicht getrübt werden.

Prüfung auf Schwermetalle und Erden: 10 bis 30 ccm Salpetersäure, mit 80 ccm Wasser verdünnt, werden mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium- und Ammoniumoxalatlösung soll weder eine dunkle Farbe noch eine Trübung entstehen.

Jodsäure und Jod: 2,5 bis 5 ccm der Säure, mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit einem Stückchen metallischen Zinkes reduziert, dürfen, mit wenig Chloroform geschüttelt, letzterem keine Violettfärbung erteilen.

Nitriermischsäuren.

Gesamtsäure: Aus einer Wägepipette läßt man in vorgelegte überschüssige n/1 Natronlauge 2 bis 3 g der zu analysierenden Mischsäure einlaufen und titriert dann die unverbrauchte Lauge mit n/1 Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator zurück.

Schwefelsäure: Aus einer Wägepipette läßt man 2 bis 3 g Mischsäure in eine kleine Porzellanschale einlaufen, in der sich 20 bis 25 ccm kalten destillierten Wassers befinden, und erhitzt auf dem Wasserbade so lange, eventuell unter erneutem Zusatz von wenig Wasser, bis ein Geruch nach Salpetersäure nicht mehr

festzustellen ist. Den Rückstand verdünnt man mit wenig Wasser und titriert mit n/1 Natronlauge.

Salpetrige Säure: Man läßt die Mischsäure aus einer Bürette mit Glashahn in 5 bis 10 ccm n/2 Permanganatlösung einlaufen, die mit 50 ccm Wasser von 30 bis 40° verdünnt sind. Da jeder Kubikzentimeter der n/2 Permanganatlösung 0,01175 g HNO_2 bezw. 0,00951 g N_2O_3 bezw. 0,023 g N_2O_4 anzeigt, so ergibt sich der Prozentgehalt der Mischsäure an HNO_2 bezw. N_2O_3 bezw. N_2O_4 aus der Gleichung:

$$\frac{a \cdot x}{y \cdot s}.$$

a = 1,175 bei Berechnung auf HNO_2; 0,951 bei Berechnung auf N_2O_3 und 2,3 bei Berechnung auf N_2O_4.
x = Anzahl der angewandten Kubikzentimeter n/2 Permanganatlösung.
y = Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Mischsäure.
s = spezifisches Gewicht der Mischsäure.

Salpetersäure: Der Gehalt ergibt sich aus der Differenz zwischen Gesamtsäure und Schwefelsäure + salpetrige Säure.

Will man Salpetersäure und salpetrige Säure zusammen im Nitrometer bestimmen, so muß man Mischsäuren von hohem Salpetersäuregehalt, wie bei Salpetersäure angegeben, entsprechend verdünnen, um nicht Verluste durch Verdampfen von Salpetersäure zu haben.

C. Betriebsanalysen.

Bisulfat.

Von den einzelnen Chargen werden Muster gezogen und darin bestimmt:

SO_3: 4 g des gepulverten Bisulfates werden in Wasser gelöst und mit n/1 Natronlauge titriert. 1 ccm NaOH = 1 % SO_3.

Enthält das Bisulfat viel Eisen, so bedarf es keines Zusatzes von Methylorange, man titriert vielmehr bis zur (durch beginnende Eisenfällung erzeugten) Gelbfärbung.

Salpetersäure bezw. Nitrat: Qualitativ: Man gibt einige kleine Stücke des Bisulfates in ein weites Reagenzrohr und löst mit wenig Wasser. Dann fügt man wenig 66grädige Schwefelsäure, die mit Ferrosulfat — 30 g $FeSO_4$ in 200 g H_2SO_4 — versetzt ist, hinzu. Bei Anwesenheit von Salpetersäure wird die bekannte amethystrote Färbung auftreten. Zu beachten ist, daß bei Gegenwart von Jod eine zum Verwechseln ähnliche Färbung auftreten kann. Quantitativ: 1 g des getrockneten und fein gepulverten Bisulfates wird, wie unter Natriumnitrat angegeben, im

Nitrometer behandelt und das etwa entwickelte Stickoxydgas in die kleine Meßröhre hinübergedrückt.

Feuchtigkeit: Zur Bestimmung der Feuchtigkeit erhitzt man nach Meyer ungefähr 400 g des zu untersuchenden Bisulfates in einem Fraktionierkolben über dem Drahtnetz, wobei Schmelzen und Schäumen eintritt, und erhält solange bei dieser Temperatur, bis sich in der gekühlten Vorlage nichts mehr verdichtet. Das Destillat wird gewogen, der Gehalt an H_2SO_4 durch Titration mit n/1 Natronlauge ermittelt, vom Gewicht in Abzug gebracht und der Rest als Wasser in Rechnung gesetzt.

Untersuchung der Endgase der Salpetersäurefabrikation.

Von den Endgasen saugt man kurz vor ihrem Eintritt in den Kamin 50 bis 100 l durch den Apparat Fig. 14, der mit etwa 160 ccm nitratfreier doppeltnormaler Natronlauge beschickt ist. Nach beendigter Absorption spült man den Inhalt des Apparates in einen 500 ccm-Kolben und füllt zur Marke auf. Von dieser Lösung gibt man 50 ccm in einen 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, fügt einige Kubikzentimeter SO_2-Lösung und hinreichend konz. $MnSO_4$-Lösung hinzu, schüttelt gut um, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und oxydiert die Lösung mit Permanganat. Zu der oxydierten Lösung gibt man sodann 50 ccm der bei der Untersuchung der Endgase der Schwefelsäurefabrikation besprochenen schwefelsauren $FeSO_4$-Lösung und kocht unter Einleiten von Kohlensäure, wie bekannt, stark ein. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und titriert das unverbrauchte Eisen mit n/2 Permanganatlösung zurück.

Da nun 1 ccm n/2 Permanganatlösung 0,0105 g HNO_3 entspricht, so gibt die Formel

$$\frac{a \cdot 105}{V}$$

den Gehalt des untersuchten Gases an HNO_3 im Kubikmeter an.
a = Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter n/2 Permanganatlösung.
V = durch den Apparat gesaugtes Gasvolumen in Litern.

V. Salzsäure- und Sulfatfabrikation.

A. Rohmaterialien.

Als solche kommen für diese Fabrikation in Betracht:

1. Steinsalz bezw. Siedesalz,
2. Bisulfat.
3. Schwefelsäure.

1. Steinsalz.

Feuchtigkeit: 5 g des Salzes werden im bedeckten Platintiegel zuerst gelinde erhitzt, dann einige Minuten schwach geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

Rückstand: 20 g der feuchten Substanz werden in Wasser gelöst, der Rückstand auf tariertem Filter gesammelt, gewaschen und nach dem Trocknen gewogen. Erforderlichenfalls kann man ihn noch auf Eisen, Tonerde, Kalk und Magnesia untersuchen. Das Filtrat wird auf 250 ccm aufgefüllt und darin bestimmt:

Schwefelsäure: 50 ccm werden mit Salzsäure schwach angesäuert und in der Siedehitze mit heißer Chlorbaryumlösung gefällt.

Eisen, Tonerde, Kalk und Magnesia: Andere 50 ccm werden bei 80° mit überschüssigem Ammoniak unter Zusatz von etwas Chlorammoniumlösung gefällt, Eisen- und Aluminiumhydroxyd abfiltriert und nach dem Glühen gewogen; im Filtrat bestimmt man Kalk und Magnesia wie bekannt durch Fällen mit Ammonoxalat- bezw. Natriumphosphatlösung.

Kochsalz: 5,85 g des feuchten Salzes werden in Wasser gelöst und auf 500 ccm aufgefüllt. Davon titriert man 25 ccm mit n/10 Silbernitratlösung unter Anwendung einiger Tropfen Kaliumchromatlösung als Indikator. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Silberlösung mit 2 multipliziert gibt den Prozentgehalt an Chlornatrium an.

Verwendet man zur Salzsäurefabrikation das bei der Kalisalpeterdarstellung abfallende Chlornatrium, so ist auch eine Nitratbestimmung angebracht, da ein Nitratgehalt des Salzes einen mehr oder weniger hohen Chlorgehalt der Salzsäure bedingt. Diese Bestimmung führt man genau wie die Nitratbestimmung (siehe Salpetersäurefabrikation) bei 1 g Einwage aus, wobei man das sich etwa entwickelnde NO in der 50 ccm fassenden Meßröhre sammelt.

2. Bisulfat.

Siehe unter Salpetersäurefabrikation.

3. Schwefelsäure.

Es genügt im allgemeinen, den Gehalt der Säure, 59 bis 60° Bé, mittels einer Bauméspindel zu bestimmen.

B. Fertigfabrikate.

Salzsäure.

a) Rohe Salzsäure.

Gehalt an Chlorwasserstoff: Meistens begnügt man sich, den Gehalt durch Bestimmung des spez. Gewichtes bezw. der Grade Baumé festzustellen;[1] dabei sind für 1^0 über oder unter 15^0 0,0006 bezw. $0{,}06^0$ Bé hinzuzufügen oder in Abzug zu bringen. Bestimmt man den Gehalt durch Titration mit n/1 Natronlauge, ein Verfahren, das, wie schon unter Schwefelsäurebestimmung gesagt, genauer ist, so muß man von dem Resultat in Abzug bringen den Gehalt an

freier Schwefelsäure, zu deren Bestimmung man 25 bis 50 ccm der Salzsäure unter Zusatz von dest. Wasser mehrmals auf dem Wasserbade abdampft und den Rückstand, der mit etwas dest. Wasser verdünnt ist, mit n/1 Natronlauge titriert. Die neutrale Lösung wird dann zur Bestimmung der

Gesamtschwefelsäure mit Salzsäure schwach angesäuert und in der Siedehitze mit Chlorbaryumlösung gefällt.

Arsen: Qualitativ: Man kocht die zu untersuchende Säure in einem Reagenzglas mit etwas festem Zinnchlorür. Bei Anwesenheit von Arsen wird je nach den vorhandenen Mengen hellbraune Färbung bis tief dunkelbrauner Niederschlag eintreten.

Quantitativ: Die Bestimmung wird genau, wie unter Pyriten und Blenden angegeben, ausgeführt, indem 200 ccm der Säure mit 50 g $FeSO_4$ direkt der Destillation unterworfen werden.

Eisen: 50 bis 100 ccm Salzsäure werden stark eingedampft, mit Wasser verdünnt und mit einem Stück eisenfreien Zinkes reduziert. Im übrigen verfährt man wie bekannt. Enthält die Salzsäure schweflige Säure, so muß diese vor der Reduktion mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung zu Schwefelsäure oxydiert werden. Zur Titration verwendet man, da das Eisen oft nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist, n/10 oder n/20 Permanganatlösung, oder man führt die Eisenbestimmung auf jodometrischem Wege aus (siehe unter Analyse des zu Kesselspeisezwecken dienenden Wassers).

Schweflige Säure: 25 bis 50 ccm werden mit einigen Kubikzentimetern H_2O_2-Lösung oder mit Permanganatlösung oxydiert. Man verfährt dann wie unter „Gesamtschwefelsäure", zieht von dem erhaltenen Resultat die Gesamtschwefelsäure ab und rechnet den Rest in schweflige Säure um.

---

1) Siehe Tabelle III, Seite 98.

b) Chemisch reine Salzsäure.

Der Gehalt der Säure wird aus dem spez. Gewicht ermittelt.[1]

Rückstand: 20 g Salzsäure werden in einer Platinschale auf dem Wasserbade verdampft. Ein wägbarer Rückstand soll nicht bleiben.

Schwefelsäure: 100 g Salzsäure werden in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis auf etwa 5 ccm eingedampft. Nimmt man den Rest mit 20 ccm Wasser auf und gibt wenig Baryumchloridlösung hinzu, so soll nach 12 Stunden eine Abscheidung von Baryumsulfat nicht erfolgt sein.

Chlor: 5 g Säure werden nach dem Verdünnen mit 50 ccm Wasser mit Jodzinkstärkelösung versetzt. Innerhalb 10 Minuten darf keine Blaufärbung eintreten.

Schweflige Säure: 5 g der zu untersuchenden Säure, mit 50 ccm Wasser verdünnt, werden zu 50 ccm Wasser gegeben, das einen Tropfen n/10 Jodlösung und einige Tropfen Stärkelösung enthält. Nach dem Umschütteln soll die Blaufärbung nicht verschwinden.

Eisen: 5 g Säure, mit 20 ccm Wasser verdünnt, sollen durch einige Tropfen Rhodankaliumlösung nicht rötlich gefärbt werden.

Schwermetalle: a) 20 g Salzsäure, mit 200 ccm Wasser verdünnt, werden auf etwa 70^0 erwärmt und in die Flüssigkeit 20 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 2stündigem Stehen darf sich kein Niederschlag zeigen.

b) Dieselbe Menge Salzsäure, mit 20 ccm Wasser verdünnt, wird mit 50 ccm Ammoniak (spez. Gewicht 0,96) und einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt; es darf weder eine dunkle Färbung noch Abscheidung eines Niederschlages eintreten.

Kalk: 20 ccm Salzsäure, mit 20 ccm Wasser verdünnt, werden mit 50 ccm Ammoniak (spez. Gewicht 0,96) und einigen Kubikzentimetern Ammoniumoxalatlösung versetzt; nach 2stündigem Stehen darf sich ein Niederschlag nicht zeigen.

Arsen: 200 g Salzsäure werden unter Zusatz von 0,1 g Kaliumchlorat auf dem Wasserbade eingedampft. Man setzt die Wasserstoffentwicklung im Marshschen Apparat mit Hilfe von 20 g arsenfreiem, granuliertem Zink und verd. Schwefelsäure (1:5) in Gang und spült alsdann den Abdampfrückstand mit verd. Schwefelsäure in den Entwicklungskolben des Apparates. Nach einstündigem Gange darf höchstens ein geringfügiger Anflug, aber

---

1) Siehe Tabelle III Seite 98.

kein deutlicher Arsenspiegel in der Reduktionsröhre wahrnehmbar sein.

Sulfat.

Feuchtigkeit: 20 g werden bei 120^0 getrocknet und nach dem Erkalten zurückgewogen.

Rückstand: 20 g der feuchten Substanz werden in kaltem Wasser gelöst, das Unlösliche auf getrocknetem und tariertem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Den Rückstand kann man event. noch weiter auf Eisen, Tonerde, Kalk und Magnesia untersuchen. Das Filtrat wird auf 250 ccm aufgefüllt und hierin bestimmt:

Freie Säure als H_2SO_4 ausgedrückt: 50 ccm werden mit n/1 Natronlauge titriert bis zur (durch beginnende Eisenfällung eintretenden) Gelbfärbung.

1 ccm n/1 NaOH = 1,22 % H_2SO_4.

Chlornatrium: Die neutralisierte Probe wird, wenn nötig, vom Eisenhydroxydniederschlag befreit und mit n/10 Silbernitratlösung nach Mohr titriert:

1 ccm n/10 $AgNO_3$ = 0,146 % NaCl.

Eisen: Andere 50 ccm werden auf etwa 80^0 erhitzt, mit überschüssigem Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert, in verd. Salzsäure gelöst, mit eisenfreiem Zink reduziert und mit n/10 Permanganatlösung wie bekannt titriert.

1 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,14 % Fe.

Oder man führt die Eisenbestimmung auf jodometrischem Wege, wie unter Kesselspeisewasseranalyse angegeben, aus.

Tonerde: 50 ccm werden bei 80^0 unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxydlösung mit überschüssigem Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert, heiß ausgewaschen, geglüht und gewogen. Von dem Resultat hat man den dem gefundenen Eisen entsprechenden Betrag an Fe_2O_3 in Abzug zu bringen.

Kalk und Magnesia: Im Filtrat von der Tonerdebestimmung bestimmt man den Kalk und die Magnesia wie bekannt.

Natriumsulfat: 1 g eines guten Durchschnittsmusters wird in warmem Wasser gelöst, mit etwas Wasserstoffsuperoxydlösung, Ammoniak und Ammoniumkarbonatlösung versetzt, etwas Ammoniumchloridlösung zugegeben, in eine Platinschale filtriert und der Filterrückstand heiß ausgewaschen. Unter Zusatz von etwas Schwefelsäure dampft man sodann auf dem Wasserbade zur Trockne ein und glüht schließlich bis zur Gewichtskonstanz.

Von dem gefundenen Gewichte subtrahiert man das dem gefundenen MgO entsprechende $MgSO_4$ und das dem NaCl entsprechende Na_2SO_4. Der Rest ist schließlich das im Sulfat enthaltene Na_2SO_4. Vielfach begnügt man sich, den Na_2SO_4-Gehalt durch Differenz zu bestimmen, d. h. man bestimmt die oben besprochenen Verunreinigungen und nimmt den Rest als Na_2SO_4 an. In diesem Falle muß man natürlich die für Fe, Al_2O_3, CaO und MgO gefundenen Werte in die entsprechenden Sulfate umrechnen. Jedenfalls sollte man nicht unterlassen, zur Kontrolle dieses indirekten Weges auch den direkten auszuführen.

C. Betriebsanalysen.

Sulfat.

Von den einzelnen Chargen fertigen Sulfates werden gute Durchschnittsmuster gezogen, je 4 g in kaltem Wasser gelöst und darin bestimmt:

Freie Säure als SO_3 ausgedrückt: Man titriert wie oben mit n/1 Natronlauge.

$$1 \text{ ccm n/1 NaOH} = 1\ \%\ SO_3.$$

Chlornatrium: wie unter Fertigfabrikate.

Untersuchung der Endgase der Salzsäurefabrikation auf HCl.

Kurz vor dem Eintritt in den Kamin saugt man von den Endgasen etwa 50 Liter mit Hilfe eines Siphons durch den in Fig. 14 abgebildeten und in gleicher Weise beschickten Apparat. Ein etwaiger Chlorgehalt der verwendeten Natronlauge ist natürlich vorher zu bestimmen. Nach erfolgter Absorption spült man die Lösung in einen 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf und titriert 50 ccm, die man mit verd. Schwefelsäure neutralisiert hat, mit n/10 Silbernitratlösung nach der schon des öfteren erwähnten Mohrschen Methode. Der Chlorwasserstoffgehalt in 1 cbm ergibt sich aus folgender Formel:

$$\frac{36{,}5 \cdot z}{V}.$$

z = Anzahl der zur Titration verbrauchten Kubikzentimeter n/10 Silbernitratlösung,

V = absorbiertes Volumen.

VI. Chlorkalkfabrikation nach Deacon.

A. Rohmaterialien.

Gebrannter und gelöschter Kalk.

Kupferoxyd zur Herstellung der Kontaktmasse im Zersetzer.

Chlorgas.

Gebrannter Kalk.

Im allgemeinen kann man sich mit folgender Bestimmungsmethode begnügen:

Feuchtigkeit: 1 g wird 2 Stunden bei 105° getrocknet und gewogen.

Gesamte Alkalinität = CaO + MgO: In einem bedeckten Becherglas löscht man 1 g Kalk mit einigen Tropfen Wasser ab, verdünnt nach dem Erkalten mit 300 ccm Wasser und titriert mit n/1 Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator.

1 ccm HCl = 0,028 g CaO.

Zur Bestimmung der

Kohlensäure gibt man darauf weitere 10 ccm n/1 Salzsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und titriert nach dem Erkalten mit n/1 Natronlauge zurück. Gesamt HCl — HCl für CaO + MgO ergibt CaO an Kohlensäure gebunden, woraus sich die Kohlensäure berechnet. Alle Angaben werden in CaO gemacht, also auch die MgO.

Handelt es sich um eine genaue Analyse, so verfährt man folgendermaßen:

CaO: 1 g wird in verd. Salzsäure gelöst und der Filterrückstand nach dem Filtrieren und Auswaschen zur Bestimmung der Kieselsäure im Platintiegel geglüht und gewogen. Das Filtrat wird mit wenig Wasserstoffsuperoxydlösung oxydiert, mit Ammoniak bei 80° Eisen und Tonerde gefällt und der Niederschlag abfiltriert, geglüht und gewogen. Aus dem neutralen Filtrat fällt man den Kalk mit fester Oxalsäure — etwa 3–4 g — in folgender Weise: In die kochende Lösung gibt man, um Aufschäumen zu vermeiden, einzelne Kristalle, rührt um und fügt den Rest hinzu. Unmittelbar nach dem Zusatz von Oxalsäure gibt man Ammoniak im Überschuß hinzu und läßt über Nacht stehen. Im Filtrat vom Calciumoxalatniederschlag bestimmt man schließlich MgO durch Fällen mit Natriumphosphat und Glühen zu $Mg_2P_2O_7$.

Kohlensäure: 1 g Kalk wird eine Stunde lang im Platintiegel stark geglüht. CO_2 = Glühverlust — Feuchtigkeit. Oder man bestimmt die Kohlensäure mittels des Apparates nach Classen (Fig. 23.)

Gelöschter Kalk.

Feuchtigkeit und Kohlensäure: Aus einem verschlossenen Wägegläschen wird 1 g in einen Platintiegel abgewogen, zunächst gelinde, sodann während 1 bis 2 Stunden zur starken Rotglut erhitzt. Man läßt im Exsikkator erkalten und wägt zurück. Glühverlust = Feuchtigkeit + Kohlensäure.

Kohlensäure bestimmt man wie bei gebranntem Kalk titrimetrisch oder in den bekannten Apparaten.

Kupferoxyd.

Der Gehalt an Kupfer wird in gleicher Weise wie bei Pyritabbränden bestimmt.

Chlorgas.

Siehe Betriebsanalysen.

B. Fertigfabrikate.

Chlorkalk.

Aktives Chlor: 10 g Chlorkalk werden in einer Reibschale mit kaltem Wasser innig verrieben, in einen 500 ccm-Zylinder mit eingeschliffenem Stopfen gebracht und zur Marke aufgefüllt. Nachdem man tüchtig durchgeschüttelt hat, werden 25 ccm herauspipettiert und mit der später zu besprechenden Arsenlösung titriert und zwar nach der Tüpfelmethode mittels Jodzinkstärkepapiers.

1 ccm Arsenlösung = 1 % aktives Chlor.

In französischen und belgischen Fabriken drückt man den Wert des Chlorkalkes nicht in Gewichtsprozenten sondern in Gay-Lussac-Graden aus, d. h. ein Grad entspricht einem Liter wirksamen Chlores in 1 kg Chlorkalk. Man erhält die Gay-Lussac-Grade, indem man die Anzahl der Gewichtsprozente durch 0,317 dividiert.

Gesamtchlor: Die von der Aktiv-Chlorbestimmung herrührenden 25 ccm werden mit verd. Salpetersäure versetzt, darauf mit Bikarbonat neutralisiert und mit n/10 Silbernitratlösung unter Anwendung von K_2CrO_4-Lösung als Indikator titriert.

1 ccm $AgNO_3$ = 1 % Gesamtchlor.

Die Differenz zwischen Gesamt- und Aktivchlor soll nach Möglichkeit 2 % nicht überschreiten.

Bestimmung der Absetzfähigkeit des Chlorkalkes: 50 g Chlorkalk werden in einer Reibschale mit 300 ccm Wasser fein zerrieben und wie bei der Chlorkalkanalyse in einen 500 ccm-Zylinder gespült. (Gesamtdurchmesser des Zylinders = 50 mm.) Das gesamte Volumen beträgt alsdann 315 bis 325 ccm. Man liest zunächst während einer Stunde alle Viertelstunden, sodann alle Stunden die Höhe der Kalkschlammschicht ab. Nach 4 bis 5 Stunden sollen 80 bis 90 ccm erreicht sein.

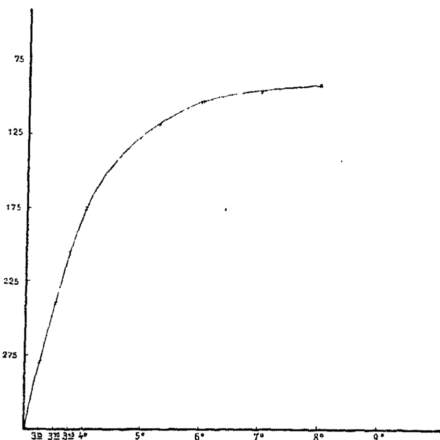


Fig. 19.

Trägt man die beobachtete Zeit sowie die abgelesene Volumenverminderung der Schlammschicht in ein Koordinatensystem ein, so soll für einen gut sich absetzenden Chlorkalk die in Fig. 19 gezeichnete steile Kurve sich ergeben.

Herstellung der Arsenlösung: 1 ccm As_2O_3-Lösung soll 0,005 g Chlor entsprechen, d. i. 6,977 g A_2O_3 in 1 Liter. Praktisch löst man 7,25 g A_2O_3 in $^1/_2$ l Wasser, das 65 g Soda gelöst enthält, gibt eine Lösung von 40 g Natriumbikarbonat hinzu und füllt zum Liter auf. Man stellt sodann die Lösung gegen Jod ein. Für reine Arsenlösung (6,977 g in 1 l) sind 17,896 g Jod erforderlich. Etwa 0,3 g Jod löst man mit 1 bis 2 g Jodkalium in 20 ccm Wasser, verdünnt, wenn alles Jod gelöst ist, auf etwa 150 ccm und titriert mit der Arsenlösung. Ist die Jodlösung nur noch schwach gelb gefärbt, so gibt man etwas Stärkelösung hinzu und titriert dann genau bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die Arsenlösung wird schließlich, je nach dem Resultat, mit mehr oder weniger Wasser verdünnt, so daß 1 ccm 0,005 g Chlor angibt.

Herstellung des Jodzinkstärkepapiers: Man zerreibt 4 g Stärkemehl in einem Porzellanmörser mit wenig Wasser und fügt die so entstandene milchige Flüssigkeit unter Umrühren nach und nach zu einer im Sieden befindlichen Lösung von 20 g käuflichem, reinem Zinkchlorid in 100 ccm destillierten Wassers. Man setzt das Erhitzen unter Ergänzen des verdampfenden Wassers

fort, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist. Alsdann verdünnt man mit destilliertem Wasser, setzt 2 g käufliches, reines und trocknes Jodzink hinzu und füllt zum Liter auf. Zweckmäßiger ist es, das Jodzink in folgender Weise selbst zu bereiten: 2 g Jod und 1 g Zinkpulver werden in 10 ccm heißen Wassers gegeben und gekocht, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Man filtriert und gibt das Filtrat zu der Stärkeemulsion. Man überzeugt sich jedoch vorher, ob die Jodzinklösung frei von Jod ist; eventuell entfernt man dieses mit einigen Tropfen Thiosulfatlösung. Schließlich wird die Jodzinkstärkelösung durch Glaswolle filtriert und Streifen Filtrierpapiers damit getränkt und getrocknet.

C. Betriebsanalysen.

Die Betriebskontrolle bei der Chlorkalkfabrikation, soweit sie das Laboratorium angeht, besteht in der regelmäßigen Untersuchung des den Zersetzer verlassenden Gasgemisches und in gelegentlichen Untersuchungen der den Vorwärmer des Zersetzers heizenden Feuergase auf Salzsäure und Chlor, um Undichtigkeiten im Vorwärmer festzustellen.

Untersuchung des aus dem Zersetzer austretenden Gasgemisches.

Mit Hilfe des in Fig. 14 abgebildeten und in gleicher Weise beschickten Apparates absorbiert man 7 bis 8 Liter des Gasgemisches gleich beim Austritt aus dem Zersetzer. Der Chlorgehalt der zu dieser wie der folgenden Bestimmung verwendeten Natronlauge muß natürlich vorher bestimmt sein. Nach beendeter Absorption spült man den Inhalt des Apparates in einen 500 ccm-Kolben und füllt zur Marke auf:

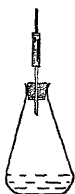


Fig. 20.

50 ccm dieser Lösung gibt man in einen mit Schlitzventil versehenen Kolben (Fig. 20), fügt 50 ccm der schon mehrfach erwähnten, mit n/2 Permanganat verglichenen schwefelsauren $FeSO_4$-Lösung hinzu und kocht etwa $^1/_2$ Stunde. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 200 ccm Wasser und titriert das nicht oxydierte Ferrosulfat mit n/2 Permanganatlösung zurück. Die Anzahl der dazu verwendeten Kubikzentimeter sei y; x sei die Anzahl Kubikzentimeter der Permanganatlösung, denen 50 ccm der Ferrosulfatlösung entsprechen.

Zur Gesamtchlorbestimmung versetzt man 10 ccm der alkalischen Lösung mit so viel SO_2-Lösung, daß nach dem Ansäuern

mit verdünnter H_2SO_4 der Geruch nach schwefliger Säure noch deutlich hervortritt, und kocht, bis alle schweflige Säure verschwunden ist, was man durch Zusatz eines Tropfens Permanganatlösung leicht feststellen kann. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit Bikarbonat und titriert mit n/10 Silbernitratlösung, wie bekannt; z sei die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter.

Dann ist:

$$\frac{x - y \cdot 100}{z} =$$ Zersetzung des in den Zersetzer eingetretenen Chlorwasserstoffes in Prozenten ausgedrückt.

$$\frac{a \cdot 8{,}5 + \frac{x-y}{4}}{z} =$$ Anzahl der Volumina Luft auf 1 Volumen Chlorwasserstoff beim Eintritt in den Zersetzer.

$a =$ Anzahl der aus dem Aspirator ausgelaufenen Liter Wassers.

$$\frac{5{,}556\,(x-y)}{a + 0{,}05556\,[2z - (x-y)]} = \%\ \text{Chlor}$$

$$\frac{11{,}12\,[z - (x-y)]}{a + 0{,}05556\,[2z - (x-y)]} = \%\ \text{Chlorwasserstoff}$$

Prozentgehalt des Gasgemisches an Chlor und Chlorwasserstoff beim Austritt aus dem Zersetzer.

Untersuchung
der Feuergase des Vorwärmers auf Chlorwasserstoff und Chlor.

Durch denselben und in gleicher Weise beschickten Apparat saugt man etwa 50 l der Feuergase und füllt nach beendigter Absorption zu 500 ccm auf. 50 ccm der Lösung kocht man, wie oben angegeben, mit SO_2-Lösung und verdünnter Schwefelsäure und titriert, nachdem man neutralisiert hat, mit n/10 Silberlösung. Man habe z Kubikzentimeter verbraucht.

Andere 50 ccm werden im Ventilkolben mit 50 ccm der besprochenen Ferrosulfatlösung gekocht und wie oben zurücktitriert; man habe $(x - y)$ ccm n/2 Permanganatlösung gebraucht.

Dann berechnet sich die Gesamtchlormenge auf den Kubikmeter, in Chlorwasserstoff ausgedrückt, zu

$$\frac{36{,}47 \cdot z}{V} = \text{g HCl in 1 cbm.}$$

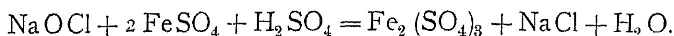
Für die Berechnung des freien Chlors sind folgende Betrachtungen nötig:

1 ccm n/2 $KMnO_4$-Lösung $= 0{,}07596$ g $FeSO_4$

$(x - y) \cdot 0{,}07596$ g $FeSO_4$ sind also im Ventilkolben oxydiert worden.

$2\,HCl + O = 2\,Cl + H_2O.$

$2\,NaOH + 2\,Cl = NaOCl + NaCl + H_2O.$



$NaOCl + 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + NaCl + H_2O.$

$2\,FeSO_4$ entsprechen also 1 NaOCl bezw. 2 Cl.

Daraus ergibt sich: $FeSO_4 : Cl = (x - y) \cdot 0{,}07596 : a.$

Der Gehalt an freiem Chlor im Kubikmeter beträgt mithin

$$\frac{(x - y) \cdot 759{,}6 \cdot 35{,}46}{V \cdot 151{,}92} = \frac{177{,}3 \cdot (x - y)}{V}\ \text{g.}$$

Rechnet man schließlich den Gehalt an freiem Chlor in Chlorwasserstoff um und zieht das Resultat von dem Gesamtchlorwasserstoff ab, so ergibt die Differenz den Gehalt an Chlorwasserstoff im Kubikmeter.

Fabrikation der Ammoniak- und kaustischen Soda.

A. Rohmaterialien.

Steinsalz zum Herstellen der angereicherten Sole.
Konzentriertes Gaswasser oder Ammoniumsulfat.
Koks.
Kalkstein.

Steinsalz.

Siehe unter Salzsäurefabrikation.

Angereicherte Sole.

Mittels einer genauen Spindel stellt man das spezifische Gewicht fest. Siehe Tabelle V auf Seite 100.

Chlornatrium: 10 ccm der Sole werden zum Liter aufgefüllt und hiervon 10 ccm mit n/10 Silbernitratlösung in bekannter Weise nach der Mohrschen Methode titriert.

Schwefelsäure: 50 ccm der Sole werden mit 75 bis 100 ccm Wasser verdünnt, mit Salzsäure schwach angesäuert und in der Siedehitze mit siedender Chlorbaryumlösung, wie hinreichend bekannt, gefällt.

Eisen, Tonerde, Kalk und Magnesia: 250 bis 500 ccm der Sole — betreffs der anzuwendenden Menge wird man sich am besten nach einer kleinen vorher anzustellenden qualitativen Probe richten — werden unter Zusatz von einigen Tropfen starker Salpetersäure oder wenig Wasserstoffsuperoxydlösung auf ungefähr 80° erhitzt, im Überschuß mit karbonatfreiem Ammoniak und wenig Chlorammoniumlösung versetzt und einige Zeit bei dieser Temperatur

belassen. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser genügend aus (Prüfung mit Silbernitrat), glüht und wägt nach dem Erkalten als Fe_2O_3 und Al_2O_3. Das Filtrat wird etwas eingedampft und darin Kalk und Magnesia in der schon des öfteren erwähnten Weise bestimmt.

Bikarbonate von FeO, Kalk und Magnesia: 500 bis 1000 ccm der Sole werden längere Zeit unter Ergänzung des verdampfenden Wassers zwecks Zerstörung der Bikarbonate gekocht. Einen etwa entstandenen Niederschlag filtriert man ab, wäscht ihn heiß aus und löst ihn in verdünnter Salzsäure. Die Lösung wird wie oben nach erfolgter Oxydation zur Bestimmung des Eisens, des Kalkes und der Magnesia behandelt. Der den Bikarbonaten entsprechende Gehalt an FeO, CaO und MgO wird von den oben erhaltenen Werten in Abzug gebracht und der Rest als Sulfate — namentlich Kalk — bezw. Chloride in Rechnung gebracht. Alle Angaben werden für 1 Liter gemacht.

Konzentriertes Gaswasser und Ammoniumsulfat.

Konzentriertes Gaswasser: Bei dem hohen Ammoniakgehalt des konzentrierten Gaswassers — bis zu 25 % — ist die Probenahme infolge der Flüchtigkeit des Ammoniaks leicht mit bedeutenden Verlusten verbunden. Sehr bequem lassen sich diese fast vollständig vermeiden, wenn man sich bei der Probenahme des einfachen in Fig. 21 abgebildeten Apparates bedient.

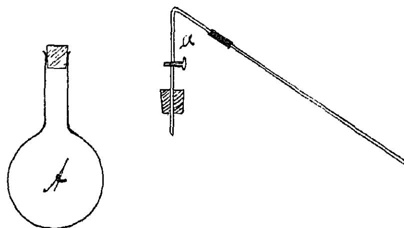


Fig. 21.

Der mit einem Gummistopfen verschlossene und tarierte dickwandige Kolben *A* wird etwa zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt, geschlossen und gewogen. Nun ersetzt man den Gummistopfen durch einen anderen durchbohrten, der, wie aus der Zeichnung ersichtlich, das Heberohr *a*, mit eingeschliffenem Hahn versehen, trägt. Der Kolben wird dann evakuiert und der Glashahn geschlossen, wenn Vakuum hergestellt ist. Das Heberrohr wird nun in jedes Faß eingesenkt und durch kurzes Öffnen und Wiederschließen des Hahnes eine Probe von 10 bis 20 ccm in den Kolben eingesaugt. Ist die Probenahme beendet, so öffnet man den Hahn ganz, entfernt Stopfen samt Heber, schließt den Kolben mit dem einfachen Stopfen, schüttelt gut um und wägt. Von

diesem nun hinreichend verdünnten Gaswasser wägt man aus einer Wägepipette oder einem Wägegläschen in vorgelegte n/1 Schwefelsäure und titriert die unverbrauchte Schwefelsäure zurück. Der Gehalt des konzentrierten Gaswassers an Ammoniak berechnet sich dann nach der Formel:

$$\% NH_3 = \frac{a \cdot 0{,}017 \cdot 100 \cdot (x + y)}{b \cdot x}.$$

a = Anzahl der zur Titration verbrauchten Kubikzentimeter n/1 Schwefelsäure.

b = zur Titration abgewogene Menge des verdünnten Gaswassers.

x = in den Kolben eingesaugtes konzentriertes Gaswasser.

y = vor der Probenahme im Kolben abgewogenes Wasser.

Ammoniumsulfat: Feuchtigkeit: 5 g des Salzes werden auf einem Uhrglas 2 Stunden lang bei 110° getrocknet und dann zurückgewogen.

Ammoniakgehalt: Eine gute Durchschnittsprobe von 10 g wird in einem 500 ccm-Kolben in Wasser gelöst und die Lösung

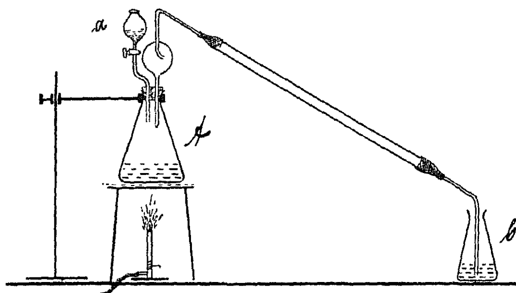


Fig. 22.

zur Marke aufgefüllt. Hiervon gibt man 50 ccm, einem Gramm Einwage entsprechend, in den Destillierkolben A (Fig. 22), verdünnt mit ungefähr 100 ccm Wasser, schließt den Kolben, läßt aus a 50 ccm n/1 Natronlauge zufließen und destilliert das Ammoniak ab. In der Vorlage b befinden sich 20 ccm n/1 Schwefelsäure, deren unverbrauchten Teil man nach Beendigung der Destillation mit n/1 Natronlauge zurücktitriert.

1 ccm der verbrauchten Schwefelsäure = 6,6 % $(NH_4)_2SO_4$
= 1,7 % NH_3.

Koks.

Siehe unter Brennstoffen.

Kalkstein.

Eine einfache Bestimmung des Gehaltes an Calciumkarbonat wird in folgender Weise ausgeführt:

In einem kleinen Erlenmeyerkolben wird 1 g des Kalksteins mit etwas Wasser überschichtet und dann nach und nach 25 ccm n/1 Salzsäure zugegeben. Die unverbrauchte Salzsäure wird schließlich mit n/1 Natronlauge unter Anwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert. Die zum Lösen des Kalksteins verbrauchten Kubikzentimeter n/1 Salzsäure multipliziert man mit 5 und erhält so den Prozentgehalt an $CaCO_3$. Nach diesem Verfahren ist das im Kalkstein enthaltene $MgCO_3$ mit als $CaCO_3$ bestimmt. Da aber $MgCO_3$ beim Brennen ebenfalls in CO_2 und MgO zerfällt, so kann man diesen Fehler vernachlässigen.

Handelt es sich um eine vollständige Analyse des Kalksteins, so verfährt man folgendermaßen:

Rückstand: 1 g wird in einem kleinen, mit Uhrglas bedeckten Becherglas mit verdünnter Salzsäure gelöst, das Ungelöste abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen.

CaO, MgO, Al_2O_3 + Fe_2O_3: werden im Filtrate, wie bei der Chlorkalkfabrikation angegeben, bestimmt.

Kohlensäure: Diese bestimmt man mittels des von Classen vereinfachten Freseniusschen Apparates Fig. 23.

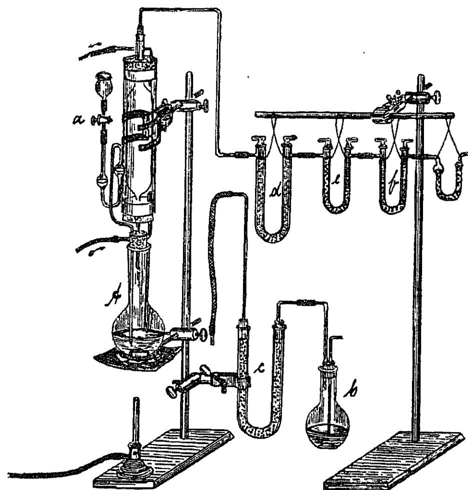


Fig. 23.

Man wägt etwa 1 g Kalkstein in den Zersetzungskolben *A* ein, fügt etwa 10 ccm Wasser hinzu, verbindet den Kolben mit dem Kühler, setzt diesen in Tätigkeit, schließt Hahn *a* und prüft den Apparat auf Dichtheit, indem man den Aspirator in Tätigkeit setzt, wobei das Durchstreichen der Luft durch das Rohr *d*, das mit Glasperlen und konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist, nach kurzer Zeit aufhören muß. Man gießt nun in kleinen Mengen verdünnte Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 so lange durch den Trichter in den Kolben, als noch eine Zersetzung des

Karbonates wahrzunehmen ist. Danach nimmt man den Trichter ab, verbindet den Hahn *a* mit dem Natronkalk und Kalilauge — ungefähr 33 proz. — enthaltenden Waschapparate *c* und *b* und saugt einen langsamen Luftstrom durch den Apparat, während man den Kolbeninhalt allmählich zum schwachen Sieden erhitzt. Die entwickelte Kohlensäure wird dabei, nachdem sie in *d* getrocknet ist, in den mit Natronkalk gefüllten U-Röhren *e* und *f* absorbiert. Nachdem man einige Liter Luft durchgesaugt hat, schließt man die Glashähne von *e* und *f* und wägt die U-Röhren nach einiger Zeit zurück. Betreffend die Füllung und Wägung der Natronkalkröhren sei kurz noch folgendes bemerkt:

Da der Natronkalk bei der Absorption von CO_2 Wasser abgibt, so füllt man den rechten Schenkel der U-Röhren nur zur Hälfte mit Natronkalk; auf diesen legt man einen Pfropfen von ausgeglühtem Asbest und füllt den Rest des Schenkels mit granuliertem Chlorcalcium. Bestehen Temperaturdifferenzen zwischen Arbeits- und Wägeraum, so öffnet man vor dem Wägen die Hähne der Natronkalkröhren und schließt sie sofort wieder, um Ausgleich zwischen dem inneren und äußeren Druck herzustellen. Natürlich müssen die Röhren vor dem Wägen lange Zeit genug im Wägeraum liegen, um dessen Temperatur anzunehmen. An Stelle der Natronkalkröhren kann man hier, wo es sich ja um einen CO_2-reichen Gasstrom handelt, recht bequem einen Kaliapparat nach Bender & Hohbein, der mit 33 proz. Kalilauge gefüllt ist, anwenden.

B. Fertigfabrikate.

Soda.

Rückstand: 50 g werden in warmem Wasser gelöst, das Unlösliche auf tariertem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Ist der Rückstand bedeutend, was bei Soda der Fall ist, die bei forciertem Betrieb hergestellt wurde, wo man also der Sole nach der Reinigung nicht genügend Zeit zum Abklären ließ, so kann man ihn in verdünnter Salzsäure lösen und darin Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO und MgO in genügend bekannter Weise bestimmen. Das Filtrat von der Rückstandsbestimmung wird aut 500 ccm aufgefüllt und zu folgenden Bestimmungen verwendet:

Na_2CO_3: 50 ccm, 5 g Einwage entsprechend, werden unter Anwendung von Methylorange als Indikator mit einer Schwefelsäure titriert, von der 50 ccm genau 5 g chemisch reiner Soda

entsprechen. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter, mit 2 multipliziert, gibt den Prozentgehalt an Na_2CO_3 an.

NaCl: Andere 50 ccm werden mit der für die Na_2CO_3-Bestimmung verbrauchten Schwefelsäure neutralisiert und nach Mohr mit einer Silbernitratlösung titriert, die im Liter 14,53 g $AgNO_3$ gelöst enthält, von der also ein Kubikzentimeter bei 5 g Einwage 0,1 % NaCl anzeigt.

Na_2SO_4: Eine Bestimmung der Na_2SO_4 macht sich namentlich bei der Kristallsoda nötig, bei deren Herstellung man zwecks besserer Kristallisation meistens etwas Na_2SO_4 zu den Sodalösungen gibt. 50 ccm werden mit Salzsäure schwach angesäuert und in der Siedehitze mit siedender Chlorbaryumlösung wie bekannt gefällt.

$$0{,}01 \text{ g } BaSO_4 = 0{,}12 \% \; Na_2SO_4.$$

Kaustische Soda.

Probenahme: Wenn die Schmelzkessel zur Hälfte von der flüssigen Schmelze entleert sind, gießt man eine Probe in eine flache Eisenschale, läßt erstarren und zerschlägt den Kuchen noch heiß in walnußgroße Stücke, mit denen man Flaschen mit eingeschliffenem Stopfen vollständig anfüllt. Hiervon wägt man in einem gut schließenden, trocknen tarierten Wägegläschen etwa 30 g ab — bei sofortiger Analyse kann man die Stücke unmittelbar verwenden; bei länger aufbewahrten Mustern ist die äußere, in Karbonat umgewandelte Kruste der Stücke vor dem Wägen möglichst schnell durch Abschaben zu entfernen —, löst in kaltem Wasser und füllt zum Liter auf. Zur Bestimmung des

NaOH: titriert man von dieser Lösung 50 ccm mit n/1 Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zum Verschwinden der roten Farbe. Man habe x ccm Schwefelsäure hierzu gebraucht. Zur Bestimmung des

Na_2CO_3: gibt man sodann einige Tropfen Methylorange zu und titriert weiter bis auf Gelb. Man habe im ganzen y ccm Schwefelsäure verbraucht. Da nun bei der Titration von Na_2CO_3 unter Anwendung von Phenolphthalein der Umschlag eintritt, wenn das vorhandene Na_2CO_3 in $NaHCO_3$ übergeführt ist, so ergibt sich, daß man zur Bestimmung der NaOH $2x - y$ ccm Schwefelsäure und zur Bestimmung der Na_2CO_3 $2(y - x)$ ccm Schwefelsäure verbraucht hat. Handelt es sich um möglichst genaue Bestimmung der Na_2CO_3, so kann mittels des Apparates in Fig. 23 eine gewichtsanalytische Bestimmung der vorhandenen Kohlensäure vorgenommen und das Resultat auf Na_2CO_3 berechnet werden.

NaCl: Andere 50 ccm werden mit *y* ccm Schwefelsäure neutralisiert und mit n/10 Silbernitratlösung nach Mohr titriert. Den Gehalt der kaustischen Soda drückt man im allgemeinen in Graden aus. Tabelle VI, Seite 101, gestattet einerseits an der Hand der gefundenen Prozente NaOH die Grädigkeit abzulesen, andererseits einen Vergleich zwischen den verschiedenen gebräuchlichen Gehaltsgraden.

C. Betriebsanalysen.

Untersuchung der mit CO_2 angereicherten ammoniakalischen Sole.

NaCl: 10 ccm der Sole werden zum Liter aufgefüllt, hiervon 10 ccm mit chemisch reiner Schwefelsäure neutralisiert und mit n/10 Silbernitratlösung nach Mohr titriert.

Freies und gebundenes Ammoniak: 10 ccm der Sole werden mit ungefähr 100 ccm Wasser verdünnt und im Apparat Fig. 22 durch Natronlauge das Ammoniak in Freiheit gesetzt und in vorgelegte n/1 Schwefelsäure destilliert. Die unverbrauchte Schwefelsäure wird schließlich mit n/1 Natronlauge zurücktitriert.



$$1 \text{ ccm } H_2SO_4 = 0{,}017 \text{ g } NH_3.$$

Man erhält so den Gehalt an Gesamtammoniak.

Während der Destillation werden andere 10 ccm der ammoniakalischen Sole direkt mit n/1 Schwefelsäure titriert und so das freie Ammoniak bestimmt. Gesamtammoniak — freies Ammoniak = gebundenes Ammoniak. Die größere oder geringere Menge an letzterem, das ja für den Umsetzungsprozeß verloren ist, hängt natürlich von der größeren oder geringeren Reinheit der verwendeten Sole ab und wird im allgemeinen ein relativ konstanter Wert sein.

Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der aus den Kalk- und Kalzinieröfen austretenden und der in die Bikarbonatkolonnen eintretenden Gase.

Die Bestimmung wird ausgeführt mittels der einfachen in Fig. 24 skizzierten Winklerschen Bürette. Man bringt die Bürette *M* mittels des Schlauches *c* mit der Gasquelle in Verbindung, öffnet Dreiweghahn *b*, sowie Hahn *a* und spült *M* genügend mit dem zu untersuchenden Gase aus, wobei man *M* anfangs umkehrt, um die Flüssigkeit, die sich etwa in der Röhre angesammelt hat, ausfließen zu lassen. Nun schließt man zuerst Dreiweghahn *b*, sodann Hahn *a*: das eingeschlossene Gas steht so unter Atmosphären-

druck. Darauf hebt man Niveauflasche N, die mit 33 proz Kalilauge gefüllt ist, stellt durch Drehen von b die Verbindung zwischen M und N her und läßt die eintretende Kalilauge die in M vorhandene CO_2 absorbieren, was man durch wiederholtes Heben und Senken von N befördert. Ist alle Kohlensäure absorbiert, so liest man das Volumen des Gasrestes ab, wobei man die Flüssigkeitsspiegel in M und N in gleiche Höhe bringt.

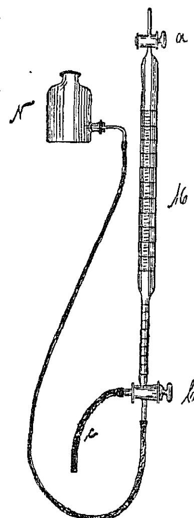


Fig. 24.

Kontrolle des Fortschreitens der Umsetzung in den Bikarbonatkolonnen.

Aus den einzelnen Etagen können Proben entnommen und auf freies wie gebundenes Ammoniak, wie bekannt, untersucht werden. Es ist wohl ohne weiteres klar, daß am Ende der Kolonnen möglichst wenig freies Ammoniak noch vorhanden sein soll.

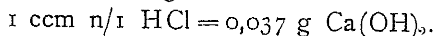
Fortlaufende Kontrolle des Wasch- und Trockenprozesses in den Solvay-Nutschtrommeln.

$NaHCO_3$: Von dem abgenutschten Natriumbikarbonate werden 2 bis 3 g in Wasser gelöst und mit n/1 Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriert.

NaCl: 5 bis 10 g des Bikarbonates werden in Wasser gelöst, mit der nötigen Menge n/1 Schwefelsäure neutralisiert und mit n/10 Silbernitratlösung nach Mohr titriert.

Bestimmung der gesiebten, für die Ammoniakregeneration bestimmten Kalkmilch.

10 ccm der gesiebten Kalkmilch werden unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit n/1 Salzsäure bis eben zum Verschwinden der Rotfärbung titriert:



$$1 \text{ ccm n/1 HCl} = 0{,}037 \text{ g } Ca(OH)_2.$$

Fortlaufende Kontrolle der Ammoniakdestillationskolonnen.

1. Bestimmung des Ammoniaks: 10 ccm werden mit Wasser verdünnt und unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern Natronlauge im Apparat Fig. 22 das Ammoniak in vorgelegte Schwefelsäure überdestilliert und nach beendeter Destillation die unverbrauchte Schwefelsäure wie bekannt zurücktitriert.

2. Bestimmung des Kalküberschusses: Zu gleicher Zeit gibt man zu anderen 10 ccm, ebenfalls mit Wasser verdünnt, einige Kubikzentimeter einer gesättigten $(NH_4)_2SO_4$-Lösung und destilliert ebenfalls in vorgelegte n/1 Schwefelsäure.

1 ccm n/1 $H_2SO_4 = 0{,}017$ g $NH_3 = 0{,}037$ g $Ca(OH)_2$.

Aus der Differenz von 1 und 2 ergibt sich der Kalküberschuß bezw. Kalkmangel.

Das am Ende der Kolonne abgehende Gemisch von Kalkschlamm und Chlorcalciumlösung wird nochmals auf Ammoniak untersucht. Zu diesem Zweck werden 50 ccm mit etwas Wasser verdünnt, etwas Natronlauge zugefügt und in n/1 Schwefelsäure überdestilliert.

Kaustische Soda.

Sodalösung. In 10 ccm der zur Kaustizierung bestimmten Lösung wird, wie unter Fertigfabrikat angegeben, der Gehalt an Na_2CO_3 und NaOH bestimmt.

Kontrolle des Fortschreitens der Kaustizierung.

Von einer aus den Kaustiziergefäßen entnommenen Probe werden 10 ccm filtriert und durch Titration der Gehalt an Na_2CO_3 und NaOH festgestellt.

Untersuchung des Kalkschlammes auf noch vorhandenes Na_2CO_3 und NaOH.

50 g des nach der Filtration der kaustizierten Lauge zurückbleibenden ausgewaschenen Kalkschlammes werden in eine Porzellanschale gespült und nach Lunge zur Zerstörung des unlöslichen Calcium-Natriumdoppelkarbonates mit kohlensaurem Ammoniak zur Trockne verdampft. Man wiederholt diese Operation, digeriert mit heißem Wasser, filtriert in einen 500 ccm-Kolben, wäscht den Rückstand gut aus und füllt das Filtrat zur Marke auf. In 100 ccm dieser Lösung bestimmt man durch Titration mit n/1 Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator den Gehalt an Na_2O.

1 ccm n/1 $H_2SO_4 = 0{,}031$ g Na_2O.

Kontrolle des Fortschreitens der Konzentration der geklärten Lauge in den Vakuumverdampfapparaten.

10 ccm der entnommenen Probe werden mit n/1 Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert.

Analyse der Fischsalze.

Von den aus dem letzten Vakuumverdampfapparat oder Fertigverdampfer ausgeschiedenen Salzen, Fischsalze genannt, werden 10 g in Wasser gelöst, zu 500 ccm aufgefüllt und in der Lösung bestimmt:

NaOH und Na_2CO_3: 50 ccm werden durch Titration mit n/1 Schwefelsäure wie unter Fertigfabrikat auf den Gehalt an NaOH und $NaCO_3$ untersucht.

NaCl: 50 ccm werden mit der bei der NaOH- und Na_2CO_3-Bestimmung verbrauchten Säuremenge neutralisiert und mit n/10 Silbernitratlösung nach Mohr titriert.

Na_2SO_4: 50 ccm werden mit Salzsäure schwach angesäuert und in der Siedehitze mit siedender Chlorbariumlösung, wie hinreichend bekannt, gefällt.

Kontrolle des Fortschreitens der Konzentration in den Schmelzkesseln.

Aus den Kesseln wird mit Hilfe eines geeigneten Löffels eine Probe von etwa 5 g entnommen, nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit n/1 Schwefelsäure titriert.

Einstellen der Schmelzen auf Grädigkeit.

Der Gehalt der einzelnen Schmelzen wird, wie bekannt, bestimmt und aus dem Resultat der erforderliche Zusatz an NaCl berechnet Nach dem hierauf erfolgten Schwefeln der Schmelze soll noch eine deutliche Sulfidreaktion vorhanden sein. Um dies festzustellen, gibt man vor dem Schöpfen eine Probe der Schmelze in eine kleine Form, läßt erkalten und gibt auf die Probe einige Tropfen Bleiazetatlösung. An der Berührungsstelle soll ein schwarzer Fleck entstehen.

Kunstdüngerindustrie.

Bearbeitet von Ing. Chem. Milan Rosenberg.

1. Vorbereitung der Proben.

Rohphosphate werden fein vermahlen, die künstlichen Düngemittel durch ein 2 mm-Sieb gesiebt, gemischt und rasch in einem gut verschließbaren Gefäß aufbewahrt.

Zur Feuchtigkeitsbestimmung der Rohphosphate werden diese durch ein 5 mm-Sieb durchgetrieben.

2. Wasserbestimmung.

10 g Substanz werden bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht, bei Gips enthaltenden Substanzen 3 Stunden lang getrocknet. Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, ist die Wasserbestimmung sowohl in der groben, wie auch in der feingepulverten Probe vorzunehmen und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umzurechnen.

3. Bestimmung des Feinmehlgehaltes.

50 g des Mehls werden in einem Sieb Nr. 100 von Amandus Kahl in Hamburg (0,19 mm Maschenweite) 15 Minuten lang mit der Hand oder in einem geeigneten Schüttelwerk geschüttelt und der Rückstand gewogen.

4. Phosphorsäure.

A. In Rohphosphaten, Guanos, Knochenmehlen, Superphosphaten und Präzipitaten.

a) Herstellung der Lösungen.

1. Gesamt-Phosphorsäure. Man kocht 5 g mit 50 ccm Königswasser (3 Tl. Salzsäure, sp. G. 1,12 + 1 Tl. Salpetersäure, sp. G. 1,20) in einem 500 ccm-Kolben oder mit 50 ccm konz. Schwefelsäure + 20 ccm Salpetersäure $^1/_2$ Stunde. Im ersteren Falle verdampft man annähernd zur Sirupdicke, nimmt mit 10 ccm Salpetersäure von 1,2 sp. G. und 50 ccm Wasser auf, kocht, läßt erkalten, füllt auf 500 ccm auf und filtriert. Im zweiten Falle, welcher hauptsächlich für die Citratmethode bei Superphosphaten Anwendung findet, läßt man nur erkalten, füllt auf 500 ccm auf und filtriert. Bei Superphosphaten ist es ratsam 10 g abzuwägen, um in 50 ccm = 1 g etwa 0,2 g P_2O_5 zu erhalten.

2. Wasserlösliche Phosphorsäure. Es werden 20 g in einer Literflasche (Stohmannkolben mit Kautschukstöpsel) mit etwa 800 ccm Wasser 30 Minuten lang kräftig ausgeschüttelt, bis

zur Marke aufgefüllt und filtriert. Zum Ausschütteln verwendet man am besten Schüttelmaschinen mit 150 oder Rotationsmaschinen mit 60 bis 80 Touren. Lösungen von Doppelsuperphosphaten müssen vor Fällung der P_2O_5 unter Zusatz von 10 ccm konz. Salpetersäure auf je 25 ccm Lösung aufgekocht werden, um vorhandene Pyro- in Orthophosphorsäure umzuwandeln.

3. Citratlösliche Phosphorsäure (Petermansche Methode). 2,5 g von Superphosphaten mit mehr als 10% P_2O_5 bezw. 5 g bei weniger als 10% P_2O_5 und bei zusammengesetzten Düngemitteln werden zuerst trocken zerrieben, dann nach Zusatz von 20 bis 25 ccm Wasser weiter innig verrieben, auf ein Filter dekantiert und das Filtrat in einem 250 ccm-Kolben gesammelt. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation bringt man alles auf das Filter und wäscht mit Wasser aus, bis das Volumen des Filtrates etwa 200 ccm beträgt. Sollte letzteres trüb sein, so fügt man einen Tropfen Salpeter- bezw. Salzsäure hinzu, je nachdem die P_2O_5 nach der Molybdän- oder Citratmethode bestimmt werden soll. Das Filter samt Rückstand bringt man ebenfalls in einen 250 ccm-Kolben, fügt 100 ccm Petermanscher Lösung (Bereitung nachstehend) hinzu und schüttelt so lange, bis das Papier vollständig zerteilt ist. Dann läßt man bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln etwa 15 Stunden stehen, zuletzt noch eine Stunde im Wasserbade bei 40°. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt und filtriert. Zur Bestimmung der wasserlöslichen P_2O_5 werden 50 ccm der wässerigen Lösung und zur Bestimmung der citratlöslichen P_2O_5 50 ccm des Citratauszuges nach der Molybdän- oder Citratmethode untersucht.

Bei Präzipitaten wird 1 g mit 100 ccm Petermanscher Lösung zerrieben und in einen 250 ccm-Kolben übergespült, dann läßt man 15 Stunden stehen, digeriert bei 40° 1 Stunde am Wasserbade, füllt nach dem Erkalten mit Wasser auf und filtriert. Vom Filtrat werden 50 ccm mit 10 ccm konz. Salpetersäure versetzt und 10 Minuten gekocht. Die P_2O_5 wird nach der Molybdän- oder Citratmethode gefällt. Bei letzterer wird annähernd mit Ammoniak neutralisiert.

Petermansche Lösung. 500 g Zitronensäure werden in Ammoniak (sp. G. 0,91) bis zur neutralen Reaktion aufgelöst, wozu man etwa 700 ccm Ammoniak braucht; man läßt erkalten, bringt auf das spez. Gewicht 1,09 und fügt pro Liter der Lösung 50 ccm Ammoniak (sp. G. 0,91) hinzu und filtriert nach 48stündigem Stehen. Spez. Gewicht der fertigen Lösung beträgt 1,082 bis 1,083.

4. Freie Phosphorsäure. Die Lösung wird ebenso hergestellt wie für die Bestimmung der wasserlöslichen P_2O_5.

b) Untersuchung der Lösungen.

1. Phosphorsäure nach einer der folgenden Methoden.

α) Molybdänmethode nach Wagner. 50 ccm der kieselsäurefreien Lösung, enthaltend 0,1 bis 0,2 g P_2O_5, werden mit so viel Molybdänlösung (150 g molybdänsaures Ammonium heiß in 500 ccm Wasser gelöst, 400 g Ammonnitrat für sich gelöst, beide Lösungen vereinigt und zu 1 l aufgefüllt, die Mischung in 1 l Salpetersäure spez. Gewicht 1,2 gegossen, 12 Stunden bei 60° C stehen gelassen und filtriert) versetzt, daß auf 0,1 g P_2O_5 100 ccm Molybdänlösung kommen. Man erwärmt am Wasserbade eine Stunde lang bei 50°. Nach genügend langem Stehen, wird durch ein kleines dichtes Filter filtriert. Das Filtrat ist durch Zusatz von neuer Molybdänlösung, Erwärmung auf 60° und 12stündiges Stehen auf Vollständigkeit der Ausfällung zu prüfen. Man wäscht den Niederschlag durch wiederholte Dekantation mit einer Lösung von 32 ccm Salpetersäure 1,2 spez. Gewicht + 50 g Ammonnitrat in 1 l (das Ammonnitrat ist auf Abwesenheit von P_2O_5 zu prüfen), bis die Kalkreaktion verschwunden ist. Die Prüfung auf Kalk erfolgt durch Versetzen von 1 ccm des Waschwassers mit wenig H_2SO_4 und 2 ccm Alkohol, wobei keine Trübung entstehen darf. Der Rückstand im Becherglase wird mit etwa 80 bis 100 ccm 2½proz. Ammoniak gelöst und dann durch dasselbe Filter gegeben und mit heißem Wasser 5 bis 6mal nachgewaschen, so daß das Volumen 130 bis 150 ccm beträgt. Sollte das Ammoniak zum Lösen des gelben Niederschlages nicht ausreichen, so setzt man noch so viel hinzu, daß sich der Niederschlag eben auflöst.

Die Lösung des gelben Niederschlages wird auf 60 bis 80° erwärmt und die P_2O_5 sofort mit 20 ccm neutraler Magnesialösung (50 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 150 g NH_4Cl in 1 l Wasser) tropfenweise und unter stetem Umrühren ausgefällt. Nach mindestens 4stündigem Stehen oder ½stündigem Ausrühren und kurzem Stehenlassen wird filtriert und mit 2½proz. Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Bei Massenanalysen empfiehlt es sich, die 2½proz. Ammoniaklösung in einem etwa 80 cm hochgestellten Standgefäß vorrätig zu halten, mit welchem ein stets gefüllter Heber mit Quetschhahn und Spritzröhrchen verbunden ist.

Man filtriert am besten durch einen Neubauer-Platintiegel, der ein Platinschwammfilter auf dem Siebboden enthält, welches mit neuem Platinschwamm jederzeit dichter und, wenn nach langem Gebrauch die Durchlässigkeit nachgelassen hat, mit etwas Königs-

wasser durchlässiger gemacht werden kann. In dem Tiegel können mehrere Analysen nacheinander gemacht werden. Zum bequemen, aber nicht zu raschem Filtrieren ist eine gute Wasserstrahlpumpe notwendig. Nach dem Filtrieren trocknet man den Tiegel auf einer heißen Platte (am Deckel des elektrischen Ofens), bis der Niederschlag Sprünge bekommt, glüht 3 bis 5 Minuten im elektrischen Muffelofen (von W. C. Heräus, Hanau oder von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt), läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Das Glühen muß bis zur Gewichtskonstanz wiederholt werden. Man hat sich durch Zerdrücken des Glührückstandes zu überzeugen, ob dieser vollständig weiß ist.

β) Citratmethode. Man versetzt bei wässerigen oder sauren Lösungen 50 ccm, sofern diese nicht über 20 % P_2O_5 enthalten (bei höherprozentigen Substanzen 25 ccm), mit 50 ccm Citratlösung (110 g reine Zitronensäure, 400 g 24proz. Ammoniak 0,91 spez. Gewicht auf 1 l, vor dem Gebrauch filtriert), kühlt bei sauren Lösungen das warm gewordene Gemisch ab und fällt dann sofort tropfenweise mit 25 ccm Magnesiamixtur (55 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und 105 g NH_4Cl mit 350 ccm konz. NH_3 spez. Gewicht 0,91 versetzt, auf 1 l aufgefüllt). Bei Behandlung der sauren Lösungen wird noch $^1/_5$ des Gesamtvolumens konz. NH_3 zugegeben. Dann wird $^1/_2$ Stunde geschüttelt oder gerührt und mindestens eine Stunde stehen gelassen, filtriert und mit $2\,^1/_2$proz. NH_3 ausgewaschen usw., ebenso wie es bei der Molybdänmethode beschrieben ist.

2. Freie Phosphorsäure. Oxalatmethode von L. Schucht.

Man fälle 200 ccm der Superphosphatlösung = 4 g Substanz in einem 250 ccm-Kolben mit einem geringen Überschuß an gesättigter $Na_2C_2O_4$-Lösung (Natriumoxalat nach Sörensen von Merck, jedes andere Oxalat reagiert alkalisch) und überzeugt sich, nachdem sich der Niederschlag des CaC_2O_4 gesetzt hat, durch einen Tropfen $Na_2C_2O_4$-Lösung, ob die Ausfällung quantitativ erfolgt ist. Die aus einer Meßbürette zugeflossene Menge $Na_2C_2O_4$-Lösung bleibt bei Untersuchungen von Superphosphaten gleicher Provenienz immer die gleiche. Nachdem bis zur Marke aufgefüllt ist, schüttelt man durch, entleert den Inhalt in ein trocknes Becherglas, erhitzt bis zum Kochen, filtriert, kühlt ab und titriert in 100 ccm = 1,6 g des Filtrates mit n/2-Lauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator. Die Prozente Phosphorsäure ergeben sich aus den Kubikzentimetern n/2-Lauge multipliziert mit

$$\frac{100 \cdot 0{,}0355}{1{,}6} = \text{ccm n/2-Lauge} \times 2{,}2187.$$

B. Analyse des Thomasphosphatmehls.

Die Bestimmung der P_2O_5 wird nur in dem durch ein 2 mm-Sieb durchfallenden Teile vorgenommen und das Resultat auf das Ganze, einschließlich der groben Teile berechnet.

1. Gesamt-Phosphorsäure. 10 g Substanz befeuchtet man in einem 500 ccm-Kolben mit wenig Wasser, schüttelt um, fügt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) zu und schüttelt die sich bildende dickbreiige Masse kräftig um, damit sich am Boden nichts festsetzt. Dann gibt man langsam 50 ccm konz. Schwefelsäure zu, schüttelt gut um und erhitzt unter häufigem Umschwenken $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde auf dem Drahtnetz, bis sich weiße Dämpfe entwickeln und ein dünner regelmäßiger Brei entstanden ist. Man verdünnt vorsichtig mit Wasser, kühlt ab, füllt bis zur Marke auf und filtriert durch ein doppeltes Faltenfilter. In 50 ccm des Filtrats wird die P_2O_5 nach der Molybdän- oder Citratmethode bestimmt.

2. Zitronensäurelösliche Phosphorsäure. 5 g Thomasmehl werden in einen 500 ccm-Kolben, der zuvor mit 5 ccm Alkohol beschickt wurde, gebracht und mit 2proz. Zitronensäurelösung, deren Temperatur 17,5° beträgt, bis zur Marke aufgefüllt und eine halbe Stunde in einem Rotierapparat geschüttelt, der 30 bis 40 Touren in der Minute macht. Die Mischung wird dann sofort filtriert und die P_2O_5 nach der Molybdan- oder Citratmethode bestimmt.

5. Eisenoxyd und Tonerde.

Methode von Eug. Glaser. Man löst 5 g Phosphat in 50 ccm konz HCl, spez. Gewicht 1,12, bringt auf 500 ccm und filtriert. 100 ccm = 1 g Substanz werden im 250 ccm-Kolben mit 25 ccm Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) und nach 5 Minuten langem Schütteln mit 100 ccm 95proz. Alkohol versetzt, abgekühlt, bis zur Marke mit Alkohol aufgefüllt, geschüttelt und wieder aufgefüllt. Nach 12stündigem Stehen wird filtriert. 100 ccm des Filtrates = 0,4 g Substanz werden mit NH_3 (spez. Gewicht 0,96) übersättigt, der Alkohol und das überschüssige NH_3 durch Einengen bis auf 30 ccm abgedampft, der Niederschlag filtriert, geglüht und gewogen. Das Gewicht kann man gleich Ferriphosphat + Aluminiumphosphat, oder die Hälfte davon gleich $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ setzen. Der Rückstand wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zu 100 ccm aufgefüllt. In 50 ccm derselben bestimmt man das Eisen titrimetrisch mit Permanganat, die anderen 50 ccm dienen zur Bestimmung der Phosphorsäure oder des Aluminiums.

6. Kalk und Mgnesia.

0,5 g Substanz werden in Salzsäure gelöst und zur Abscheidung aller Kieselsäure wiederholt mit Salzsäure zur Trockne verdampft, mit wenig Salzsäure und heißem Wasser aufgenommen, abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat versetzt man mit kohlensäurefreiem Ammoniak in geringem Überschuß, säuert mit Essigsäure gut an, laßt den Niederschlag von Eisenoxyd und Tonerde absetzen, filtriert und wäscht aus. Bei Anwesenheit von P_2O_5 muß diese vor der Fällung der Sesquioxyde mit $FeCl_3$ entfernt werden. Es ist zweckmäßig, den Niederschlag nochmals in Salzsäure zu losen, die Oxyde nochmals zu fällen und das Filtrat der Hauptflüssigkeit hinzuzufügen. Zur Abscheidung des Kalkes fügt man oxalsaures Ammonium in reichlichem Überschuß hinzu, kocht auf und läßt 4 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus, glüht bis zur Gewichtskonstanz und wägt als CaO. Das Filtrat und Waschwasser vom oxalsauren Kalk wird bis auf 50 ccm eingedampft, mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und die Magnesia mit phosphorsaurem Natron gefällt. Nach 12stündigem Stehen filtriert man durch einen Neubauertiegel, wäscht mit $2^1/_2$ proz. Ammoniak aus, glüht und wägt als $Mg_2P_2O_7$. Für MgO Faktor 0,3624.

Die Glasersche Methode für Eisenoxyd und Tonerde gestattet auch eine genaue Bestimmung des Kalks und der Magnesia. Das mit H_2SO_4 und Alkohol gefällte $CaSO_4$ wird in einem Goochtiegel gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, geglüht und als $CaSO_4$ gewogen. Die Magnesia wird in dem Filtrate des Eisen- und Aluminiumniederschlages wie oben bestimmt.

7. Kohlensäure.

In 5 g Substanz bestimmt man die Kohlensäure gewichtsanalytisch im Apparat von Geißler oder Bunsen, indem mit 30 ccm Phosphorsäure (sp. Gew. 1,3) langsam aufgeschlossen, erwärmt und bis zur Gewichtskonstanz gekocht wird.

8. Schwefelsäure.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure in Phosphaten oder Superphosphaten wird die salzsaure Lösung durch Chlorbaryum gefällt, filtriert, das schwefelsaure Baryum geglüht und gewogen.

9. Kieselsäure.

Man dampft 1 g der feinstgepulverten Substanz mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure zur Trockne und wiederholt diese Operation mit 5 ccm Säure noch zweimal. Darauf wird mit wenig Salzsäure

und heißem Wasser aufgenommen, filtriert und ausgewaschen. Der gut geglühte Rückstand wird als SiO_2 gewogen.

Bei Gegenwart von Fluor kommt zu der in vorstehender Weise gefundenen Menge Kieselsäure die der entwichenen Fluormenge äquivalente Kieselsäure ($4\,Fl = SiO_2$) hinzu. Oder man befolgt die Methode Berzelius-Seemann.[1] Man schmilzt 1 g staubfeines Phosphat mit 5 Tl · Na_2CO_3 etwa 5 Stunden bei starker Rotglühhitze, weicht die Masse mit Wasser auf und kocht, bis sie zerflossen ist. Dann wird filtriert und das Filter zuerst mit kochendem Wasser, darauf mit einer wässerigen Lösung von $(NH_4)_2CO_3$ ausgewaschen. Man hat in Lösung alles Fluor als NaFl, ferner Na_2CO_3, Na_2SiO_3 und Tonerde-Natron. Man versetzt die Lösung nach erfolgter Neutralisation mit HCl unter Anwendung eines Indikators mit einer gesättigten Quecksilberoxydammonkarbonatlösung und zwar in einer solchen Menge, daß auf 0,2 g zu fällende SiO_2 etwa 100 ccm Quecksilberlösung zugesetzt werden. Nach vollzogener Fallung wird die Lösung samt dem Niederschlage auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne eingedampft, der Trockenrückstand mit Wasser aufgenommen und das Unlösliche abfiltriert. Das schwach alkalische Filtrat wird wieder mit HCl neutralisiert, mit etwa 10 bis 20 ccm Quecksilberlösung versetzt und nochmals zur Trockne eingedampft. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen werden die beiden so erhaltenen Niederschläge von SiO_2 vereinigt, getrocknet, in einem Platintiegel erhitzt und schließlich auf dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht geglüht.

10. Fluor und Kieselfluorverbindungen.

1. Fluorbestimmung nach Fresenius-Offermann-Hauffe.

5 g fein zerriebenes Phosphat werden mit 20 ccm 20proz. Essigsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Entfernung der Kohlensäure zur Trockne eingedampft, hierauf schwach geglüht, um auch die Feuchtigkeit und die organische Substanz zu entfernen. Den Glührückstand mischt man mit etwa 20 g reinem geglühten Quarzsand und bringt die Mischung in den trocknen Entwicklungskolben *D* (Fig. 25), der 300 bis 400 ccm faßt, mit einem dreimal durchbohrten Gummistöpsel verschlossen ist, in welchem sich ein Scheidetrichter mit langem Glasrohre und zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren befinden. Durch die eine längere Röhre, die, wie auch der Scheidetrichter, bis zum Boden

1) Zeitschrift fur analytische Chemie XLIV, 343.

des Kolbens D reicht, läßt man den trocknen Luftstrom eintreten und beginnt so mit der Durchstreichung des ganzen Apparates. Die aus dem Gasometer A kommende Luft wird in B durch eine alkalische Permanganatlösung von organischen Verunreinigungen befreit, dann in einer eben solchen Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure und in der Absorptionsflasche C durch gekörnten Natronkalk und geschmolzenes Chlorcalcium weiter gereinigt und getrocknet.

Dann läßt man aus dem Scheidetrichter 50 bis 60 ccm kalte Schwefelsäure in den Kolben D fließen. Man erhitzt dann langsam auf 140° und beobachtet zu diesem Zwecke den frei stehenden Kolben E, in dem ein Thermometer bis an den Boden steckt, und in welchem sich ebensoviel konzentrierte Schwefelsäure befindet

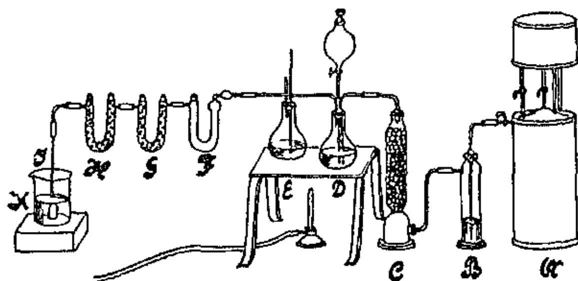


Fig. 25.

wie im Kolben D. Die Zersetzungstemperatur wird 4 bis 5 Stunden innegehalten

Während der Zersetzung läßt man einen mäßigen Luftstrom durch den Apparat streichen. Die Gase treten aus dem Zersetzungskolben D in das leere trockne Rohr F, dann in G mit frisch geschmolzenem, nicht alkalisch reagierendem $CaCl_2$, dann in H mit entwässertem Kupfervitriol-Bimsstein gefüllt, um etwa mitgerissene Spuren von H_2SO_4 und HCl zurückzuhalten. Von H gelangt das trockne Fluorsilicium durch das Rohr I (eine in der Mitte durchgeschnittene Pipette) in das Glasgefäß K, in welchem 100 bis 200 ccm H_2O vorgelegt sind. Man titriert mit n/2 Lauge und Phenolphthalein als Indikator. Man beginne mit der Titration schon während der Ausführung der Analyse und setze so lange fort, bis längere Zeit kein Farbenumschlag mehr eintritt. 1 ccm n/2 Lauge = 0,0095 g Fluor.

2. Kieselflußsäure.

Man wägt 20 g Säure ab, spült diese mit Wasser in einen Literkolben, füllt mit Wasser auf und mischt gut durch. 50 ccm

= 1 g werden nach Zusatz von 25 ccm neutraler 4 n-$CaCl_2$-Lösung unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert. 1 ccm n/2 Lauge = 0,012 g H_2SiFl_6.

3. Kieselfluornatrium.

3 g Kieselfluornatrium werden mit 400 ccm Wasser in einem Halbliterkolben in der Siedehitze gelöst und nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt. Davon werden 100 ccm = 0,6 g Substanz mit 25 ccm neutraler 4 n-$CaCl_2$-Lösung versetzt und mit n/2 Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein heiß bis zur bleibenden Rotfärbung titriert 1 ccm n/2 Lauge = 0,01566 g Na_2SiFl_6.

11. Stickstoff.

1. Salpeterstickstoff. Methode von Ulsch.

Man bringt in einen flachen 500 ccm-Kolben 25 ccm der wässerigen Nitratlösung, die höchstens 0,5 g KNO_3 = 0,4 $NaNO_3$ enthalten sollen, und 10 ccm verdünnte H_2SO_4 (2 Vol. H_2O + 1 Vol. konz. H_2SO_4), setzt 5 g käufliches Ferrum hydrogenio reductum zu und verschließt den Kolben mit einem birnförmigen, mit Wasser gefüllten Glasgefäß von 25 ccm Inhalt, das zugleich als Rückflußkühler dient. Man erwärmt zuerst vorsichtig, dann stärker, zuletzt $^1/_2$ Minute zum vollen Sieden, alles zusammen etwa 5 Minuten, verdünnt mit 50 ccm H_2O, übersättigt mit 20 ccm Natronlauge (1,25 spez. Gew.) und destilliert das gebildete NH_3 ab, das man in titrierter Salz- oder Schwefelsäure auffängt. Die Destillation kann nach Eintreten des Siedens in 5 bis 7 Minuten beendigt sein. Durch Rücktitrieren erfährt man die Menge des NH_3 und rechnet für jeden ccm n-Säure 0,01401 g N oder 0,06302 g HNO_3 oder 0,10111 g KNO_3 oder 0,08501 g $NaNO_3$.

2. Ammoniakstickstoff.

Bei schwefelsaurem Ammoniak löst man 10 g der gut durchgemischten Probe im Literkolben mit Wasser, füllt auf und schüttelt öfters um. 50 ccm = $^1/_2$ g Substanz der Lösung, welche nicht filtriert zu werden braucht, werden in einem 600 ccm fassenden Kjeldahlkolben mit 100 ccm H_2O versetzt und mit 6 g gebrannter Magnesia bis fast zur Trockne destilliert Als Vorlage nimmt man 20 ccm n/2 H_2SO_4, die in einem 500 ccm-Erlenmeyerkolben mit H_2O verdünnt wird. Die Flamme wird so reguliert, daß die Destillation in etwa $^3/_4$ Stunden beendet ist.

Bei Ammoniak-Superphosphat verwendet man dieselbe Lösung, die bei der Bestimmung der wasserlöslichen P_2O_5 benutzt wird.

Zu 50 ccm = 1 g Substanz werden 100 ccm H_2O zugefügt und wie oben destilliert. Als Indikator verwende man Methylorange.

3. Gesamtstickstoff nach Kjeldahl-Jodlbauer.

1 g Substanz wird in einem 350 ccm Kjeldahlkolben mit 25 ccm Phenolschwefelsäure (in 1 l 66° H_2SO_4 20 g Phenol) unter beständigem Umschwenken und Kühlen und unter weiterem steten Abkühlen allmählich mit 2 bis 3 g stickstofffreiem Zinkpulver und 1 g Quecksilber versetzt. Nach 1 bis 2 stündigem Stehen kocht man, bis die Lösung klar und farblos geworden ist, läßt erkalten, setzt vorsichtig H_2O hinzu, läßt wieder erkalten, setzt 110 ccm Natronlauge von 32° Bé (stickstofffrei) zu und destilliert das NH_3 ab, das man in n-HCl auffängt und durch Zurücktitrieren bestimmt. Berechnung wie oben bei Nr. XI, 1.

4. Organischer Stickstoff.

Nach Kjeldahl-Wilfarth. Man bringt 1 g Substanz in ein langhalsiges Kölbchen von 150 ccm Inhalt, fügt 1 Tropfen (ca. 1 g) Hg und 25 ccm einer konzentrierten H_2SO_4 hinzu, die man auf 1 l mit 200 g P_2O_5 und 15 g K_2SO_4 versetzt hat, und erhitzt anfangs langsam, dann zum heftigen Sieden. Dabei stellt man das Kölbchen, oder eine Reihe derselben, in schiefer Lage auf ein Drahtnetz. Bei stark schäumenden Flüssigkeiten bringt man ein wenig Paraffin in das Kölbchen, das man dann mit einem Kreuslerschen Stopfen (d. h. einer unten zu einer langen, zugeschmolzenen Spitze ausgezogenen Glasröhre) lose verschließt. Man muß das Kochen fortsetzen, bis der Kolbeninhalt vollständig klar geworden ist, was 1/2 bis 3 Stunden dauern kann. Dann spült man ihn mittels 200 ccm H_2O in einen 1/2 l-Kolben, setzt 100 ccm Natronlauge von 32° Bé (stickstofffrei) und 1 bis 1,5 g Zinkstaub zu und destilliert das NH_3, wie bei Nr. 1, in titrierte HCl ab. Im weiteren wie bei Nr. 1.

12. Kali.

Das Kali ist, wie bei der Kaliumnitratbestimmung im Nitrat auf S. 43 angegeben, zu bestimmen. Oder nach der Überchlorsäuremethode: 13,455 g fein zerriebene Probe werden unter Zusatz von 3 bis 4 ccm salzsäurehaltiger Baryumchloridlösung zu 500 ccm aufgelöst. 20 ccm des Filtrats (= 0,5382 g Salz) werden mit der 1 1/2 fachen Menge der zur Zersetzung aller Salze nötigen Überchlorsaure auf dem Wasserbade eingedampft bis der Geruch nach HCl verschwunden ist und sich weiße Nebel von Überchlor-

säure entwickeln. Der erkaltete Rückstand wird nun mit 96 % Alkohol, dem 0,2 % Überchlorsäure zugesetzt ist, ausgewaschen. Man übergießt das Salz in der Schale zuerst mit etwa 20 ccm Alkohol, zerreibt tüchtig, reinigt weiter durch Dekantieren und bringt den Niederschlag auf ein bei 120 bis 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes, gewogenes und vorher mit Alkohol angefeuchtetes Filter oder durch einen Goochschen Tiegel. Schließlich werden Filter und Niederschlag bezw. der Tiegelinhalt mit möglichst wenig reinem 96 proz. Alkohol zur Verdrängung der Überchlorsäure abgespritzt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt bezw. der Alkohol abgesaugt und bei 120 bis 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wozu in der Regel 20 Minuten genügen, und gewogen. 1 mg Kaliumperchlorat entspricht 0,1 % KCl.

Untersuchung der feuer- und säurefesten Materialien.

1 g der feinst gepulverten und trockenen Substanz wird in einem Platintiegel mit etwa der vier- bis sechsfachen Menge chemisch reinen Natriumkarbonats aufs innigste gemengt und dann bei geschlossenem Tiegel anfangs gelinde, allmählich stärker bis zur hellen Rotglut etwa eine Stunde lang erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat und die Schmelze ruhig fließt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in einer geräumigen Platinschale mit heißem Wasser aufgeweicht, allmählich mit Salzsäure im Überschuß versetzt — um Verluste infolge der Kohlensäureentwicklung zu vermeiden, hält man die Schale mit einem Uhrglas bedeckt —, Tiegel, Deckel und Uhrglas gut abgespült und unter Zerkleinern der sich bildenden Kieselsäureklumpen auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Zur Bestimmung der

Kieselsäure nimmt man den Rückstand mit wenig konzentrierter Salzsäure und etwas Wasser auf, knetet die Masse gut durch und verdampft wieder zur Trockne. Nachdem man diese Operation wiederholt hat, erhitzt man schließlich zwei Stunden lang im Trockenschranke bei 130 bis 150°. Sodann nimmt man den Rückstand mit Wasser und verdünnter Salzsäure bei Wasserbadtemperatur auf, filtriert unter Dekantieren in einen 500 ccm-Kolben und wäscht die Kieselsäure schließlich auf dem Filter gut mit heißem Wasser aus, bis ein auf ein Uhrglas genommener

Tropfen des Filtrates nach dem Verdampfen keinen Rückstand hinterläßt. Nachdem man Filter und Inhalt getrocknet hat, erhitzt man vorsichtig im Platintiegel bis zur vollständigen Veraschung des Filters und steigert dann die Temperatur bis zur hellen Rotglut. Man läßt erkalten, wägt und glüht von neuem bis zur Gewichtskonstanz.

Die so bestimmte Kieselsäure schließt oft nicht unbedeutende Mengen von Tonerde ein, deshalb behandelt man die gewogene Kieselsäure bei Wasserbadtemperatur unter Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mehrmals mit einigen Tropfen Flußsäure, glüht möglichst gelinde, um die etwa zurückbleibende schwefelsaure Tonerde nicht zu zersetzen und wägt. Hinterbleibt ein wägbarer Rückstand von $Al_2(SO_4)_3$, so löst man ihn mit wenig verdünnter Salzsäure und fügt die Lösung dem Filtrat von der Kieselsäurebestimmung bei. Das für die Kieselsäure gefundene Gewicht ist unter Berücksichtigung der bei der Tonerdebestimmung noch hinzukommenden Korrektur entsprechend zu korrigieren.

Aluminium: Das Filtrat von der Kieselsäurebestimmung wird zum $^1/_2$ Liter aufgefüllt, hiervon 200 ccm unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäurelösung oder wenig Wasserstoffsuperoxydlösung aufgekocht und siedend mit überschüssigem, rückstand- und karbonatfreiem Ammoniak gefällt. Die siedende Flüssigkeit wird dann nach Angaben von Finkener mit Essigsäure übersättigt und der Überschuß an letzterer vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert. Ein kleiner Überschuß von Essigsäure schadet nichts, wenn man siedend heiß filtriert resp. mit siedendem Wasser, dem etwas Ammonazetat beigefügt ist, ohne Unterbrechung bis zur 20000fachen Verdünnung durch ein Filter dekantiert. Man setzt das Auswaschen auf dem Filter fort, bis einige Tropfen des Filtrates mit Silbernitratlösung keine Trübung mehr geben, verascht dann und glüht über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz.

Die so bestimmte Tonerde schließt stets löslich gebliebene Kieselsäure — oft bis zu einem Prozent — ein. Zur Bestimmung dieser Kieselsäure werden die geglühten Oxyde in einem Kölbchen mit dem von Mitscherlich angegebenen Gemisch von 8 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure und 3 Gewichtsteilen Wasser auf dem Sandbade gelöst, wobei auf 1 g Tonerde mindestens 16 g Schwefelsäure zu nehmen sind. Die ungelöst bleibende Kieselsäure wird auf einem Filter gesammelt, nach dem Auswaschen geglüht und gewogen und das gefundene Gewicht mit der Hauptmenge der Kieselsäure verrechnet, von dem Gewicht der Ton-

erde natürlich in Abzug gebracht. Das Filtrat dient zur Bestimmung der Titansäure nach dem Verfahren von Weller, das in der Farbenvergleichung zweier mit Wasserstoffsuperoxydlösung vollständig oxydierter Titansulfatlösungen, der zu untersuchenden und einer solchen von bekanntem Gehalt an Titansulfat, besteht. Man dampft, wenn nötig, auf weniger als 100 ccm ein, gibt noch so viel Schwefelsäure, als einem Gesamtgehalt von mindestens 5% entspricht, und hinreichend Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, füllt in einem Kölbchen auf 100 ccm auf, schüttelt gut durch und gibt die gefärbte Lösung in eine Neßler-Röhre.

Das zur Verwendung gelangende Wasserstoffsuperoxyd muß möglichst frei von Fluß- und Phosphorsäure sein. Da das technische Wasserstoffsuperoxyd oft mehr oder weniger fluorhaltig ist, so ist es zu empfehlen, sich für diesen Zweck des von Merck unter dem Namen Perhydrol in den Handel gebrachten sehr reinen Fabrikates zu bedienen. Auch sollte man sich stets vor Gebrauch über den Gehalt der vorliegenden Wasserstoffsuperoxydlösung durch Titration mittels Permanganat orientieren.

Die Vergleichslösungen werden folgendermaßen hergestellt:

Als Ausgangsmaterial eignet sich am besten Kaliumtitanfluorid K_2TiF_6. Eine genügend große Menge hiervon wird aus kochendem Wasser ein oder mehrere Male umkristallisiert, getrocknet und in einem Glas mit eingeschliffenem Stopfen aufbewahrt. Soviel, wie zur Herstellung von ½ bis 1 Liter der Vergleichstitansulfatlösung nötig ist, wird in eine Platinschale eingewogen und mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure eingedampft, ohne daß dabei die Masse trocken wird, bis alles Fluor vollständig verjagt ist. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, das so viel Schwefelsäure enthält, daß nach dem endgültigen Verdünnen der Gehalt der Lösung an Schwefelsäure 5 proz. ist. Zwei Anteile der so erhaltenen Lösung zu 50—100 ccm werden dann weiter verdünnt und in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt. Man filtriert, wäscht bis zum Verschwinden des Alkalis mit heißem Wasser aus, verascht naß, glüht und wägt. Die beiden Kontrollbestimmungen müssen genau übereinstimmende Resultate ergeben. Aus dem gefundenen Gehalt berechnet man dann die Stärke der Vorratslösung, die man so einstellt, daß sie möglichst angenähert 0,01 TiO_2 in 10 ccm enthält. Von dieser Flüssigkeit mischt man nun 10, 7, 5, 3 usw. Kubikzentimeter mit genügend viel Wasserstoffsuperoxydlösung — 2 ccm 3 proz. Lösung sind für 10 ccm der Vergleichslösung hinreichend genügend —, füllt mit Wasser und so viel

Schwefelsäure, daß die Lösung mindestens 5 % davon enthält, auf 100 ccm auf, schüttelt durch, gibt in gleiche Neßler-Röhren wie die zu untersuchende Lösung und stellt fest, welche der Vergleichslösung entsprechend 0,01, 0,007, 0,005, 0,003 usw. g TiO_2 den gleichen Farbenton hat wie die zu untersuchende Lösung, indem man die Zylinder der Reihe nach auf eine weiße Unterlage stellt und von oben durch die Flüssigkeitsschicht hindurch sieht. Fällt die Nuance mit der eines der Vergleichszylinder zusammen, so ist das Gehalt an TiO_2 der zu untersuchenden Lösung gleich demjenigen des betreffenden Vergleichszylinders; fällt dagegen die Nuance zwischen die zweier Vergleichszylinder, so entspricht sie einem TiO_2-Gehalt, der zwischen dem der beiden Vergleichslösungen liegt und kann eventl. durch einen neuen Versuch mit entsprechenden Mengen von TiO_2 in den Vergleichslösungen noch näher bestimmt werden. Ist die zu untersuchende Lösung intensiver gefärbt als die Vergleichslösung mit 0,01 g TiO_2, so ist sie auf größeres Volumen aufzufüllen und davon ein aliquoter Teil zu nehmen. Erfahrungsgemäß erhält man nämlich viel bessere Resultate, wenn der Farbenton nicht tiefer als der einer Lösung von 0,1 mg TiO_2 im Kubikzentimeter ist. Der durch die gelbliche Farbe der Eisensulfatlösung bedingte Fehler kann bei dem im allgemeinen geringen Eisengehalte vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung des

Eisen, das, wie schon gesagt, im allgemeinen in sehr geringen Mengen vorliegt, bedient man sich vorteilhaft der bei der Wasseruntersuchung angegebenen jodometrischen Methode, zu welchem Zweck man 200 ccm der ursprünglichen salzsauren Lösung verwendet. Der Befund an TiO_2 und Fe_2O_3 ist natürlich von dem gefundenen Gewicht der Tonerde in Abzug zu bringen.

Mangan: Das neutrale resp. schwach essigsaure Filtrat vom Tonerde-Eisenniederschlage wird in einer Platinschale eingeengt, mit Bromwasser versetzt und darauf mit karbonat- und rückstandfreiem Ammoniak übersättigt, wodurch etwa vorhandenes Mangan ausfällt, das nach kurzem Aufkochen sofort abfiltriert, heiß ausgewaschen, geglüht und als Mn_3O_4 gewogen wird. Das hierbei erhaltene Filtrat engt man aufs neue in der Platinschale ein, versetzt mit Ammoniak, wobei die Lösung klar bleiben muß und fällt den

Kalk heiß mit Ammonoxalatlösung. Das Filtrat vom Calciumoxalat wird zur Bestimmung der

Magnesia zur Trockne verdampft, die Ammonsalze durch schwaches Glühen verjagt, der Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert, mit Ammoniak versetzt und die Magnesia, wie bekannt, als $MgNH_4PO_4$ gefällt und nach dem Glühen als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

Alkalien: Zur Bestimmung dieser schließt man die Substanz nach J. Lawrence Smith durch Schmelzen mit Calciumkarbonat und Chlorammonium im sog. „Fingertiegel" auf: 0,5 — bei geringem Alkaligehalt entsprechend mehr — der fein gepulverten Substanz werden in einer Achatschale mit ungefähr der gleichen Menge reinen Ammoniumchlorids gut durcheinandergerieben. Dann mischt man den größten Teil von 4 g reinem, alkalifreien Calciumkarbonat hinzu, bringt die Mischung in einen Platintiegel von 8 cm Höhe, 1,8 cm oberem und 1,5 cm unterem Durchmesser und spült mit dem Reste des abgewogenen Calciumkarbonates Schale und Pistill ab. Den verschlossenen Tiegel steckt man dann, nachdem man die Masse durch vorsichtiges Aufklopfen des Bodens zusammengerüttelt hat, in schräger Lage durch die seitliche Öffnung eines gebrannten Tonzylinders in der Weise durch, daß etwa 15 mm seines oberen Teiles hervorragen und nicht von der Flamme getroffen werden. Das Ganze wird auf ein Dreieck gestellt und zunächst etwa 10 Minuten mit der niedrigen Flamme eines Bunsenbrenners, der genügend weit unterhalb des Tiegels steht, schwach erwärmt. Wenn der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, läßt man 40 bis 50 Minuten lang die fast volle Flamme zweier Bunsenbrenner einwirken.

Man laugt in einer Platinschale auf dem Wasserbade mit heißem Wasser aus, spült Tiegel und Deckel gut ab, dekantiert, wenn die zusammengesinterte Masse völlig zerfallen ist, durch ein Filter und wäscht schließlich den Rückstand auf dem Filter mit heißem Wasser gut aus. Der Rückstand muß sich in Salzsäure ohne Spuren von nicht aufgeschlossener Substanz lösen.

Das Filtrat enthält nun die Chloride der Alkalien neben etwas Chlorcalcium und Calciumhydroxyd. Zur Abscheidung des Kalkes versetzt man das Filtrat mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat, verdampft bis auf etwa 40 ccm und fügt dann noch einige Tropfen Ammoniak und Ammoniumkarbonat hinzu, um die kleine Menge Kalk, welche durch Einwirkung des Chlorammoniums auf das Calciumkarbonat in Lösung gegangen ist, abzuscheiden. Die filtrierte Lösung wird schließlich zur Trockne verdampft, das Chlorammonium durch gelindes Glühen verjagt und nach dem Er-

kalten die Chloride gewogen. Wie bei der Natriumnitratanalyse angegeben, bestimmt man in dem Gemisch das Kalium als Kaliumplatinchlorid und durch Differenz das Natrium und gibt die Befunde in Prozenten K_2O resp. Na_2O an.

Die Hitze, der das zu untersuchende Material widerstehen soll, wird ermittelt durch die sogenannten Segerkegel. Es sind dies keramische Schmelzkörper in Form von kleinen Tetraedern, bestehend aus Silikatgemischen — Glasurgemischen — die stetig mit steigender Nummer an Schwerschmelzbarkeit zunehmen. Die Reihe der Segerkegel besteht aus 59 Nummern und umfaßt die Temperaturen von 600° bis 2000°. Diese Kegel werden in der Königlichen Porzellan-Manufaktur zu Berlin hergestellt und sind vom Chemischen Laboratorium für Tonindustrie Prof. Dr. H. Seger und E. Cramer, G. m. b. H., Berlin NW. 21, zum Preise von 4,50 M. für 100 Stück zu beziehen. Die angegebenen Schmelztemperaturen sind Mittelwerte aus den Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt sowie der Königlichen Porzellan-Manufaktur auf Grund von neueren Messungen mittels thermoelektrischer und optischer Pyrometer:

Kegelnummer	Chemische Zusammensetzung			Temperatur °
022[1]	0,50 Na_2O 0,50 PbO	2 SiO_2 · 1 B_2O_3		600
021	0,50 Na_2O 0,25 CaO 0,25 MgO	0,02 Al_2O_3	1,04 SiO_2 1 B_2O_3	650
020	0,50 Na_2O 0,25 CaO 0,25 MgO	0,04 Al_2O_3	1,08 SiO_2 1 B_2O_3	670
019	0,50 Na_2O 0,25 CaO 0,25 MgO	0,08 Al_2O_3	1,16 SiO_2 1 B_2O_3	690
018	0,50 Na_2O 0,25 CaO 0,25 MgO	0,13 Al_2O_3	1,26 SiO_2 1 B_2O_3	710
017	0,50 Na_2O 0,25 CaO 0,25 MgO	0,2 Al_2O_3	1,4 SiO_2 1 B_2O_3	730
016	0,50 Na_2O 0,25 CaO 0,25 MgO	0,31 Al_2O_3	1,61 SiO_2 1 B_2O_3	750
015a	0,432 Na_2O 0,432 CaO 0,136 MgO	0,34 Al_2O_3	2,06 SiO_2 0,86 B_2O_3	790
014a	0,385 Na_2O 0,385 CaO 0,230 MgO	0,34 Al_2O_3	1,92 SiO_2 0,77 B_2O_3	815

1) Sprich: Null zweiundzwanzig.

Kegelnummer	Chemische Zusammensetzung			Temperatur °
013 a	0,343 Na_2O 0,343 CaO 0,314 MgO	0,34 Al_2O_3	1,78 SiO_2 0,69 B_2O_3	835
012 a	0,345 Na_2O 0,341 CaO 0,314 MgO	0,365 Al_2O_3	2,04 SiO_2 0,68 B_2O_3	855
011 a	0,349 Na_2O 0,340 CaO 0,311 MgO	0,4 Al_2O_3	2,38 SiO_2 0,68 B_2O_3	880
010 a	0,338 Na_2O 0,011 K_2O 0,338 CaO 0,313 MgO	0,423 Al_2O_3	2,626 SiO_2 0,675 B_2O_3	900
09 a	0,336 Na_2O 0,018 K_2O 0,335 CaO 0,311 MgO	0,468 Al_2O_3	3,087 SiO_2 0,671 B_2O_3	920
08 a	0,279 Na_2O 0,038 K_2O 0,369 CaO 0,314 MgO	0,543 Al_2O_3	2,691 SiO_2 0,559 B_2O_3	940
07 a	0,261 Na_2O 0,055 K_2O 0,391 CaO 0,293 MgO	0,554 Al_2O_3	2,984 SiO_2 0,521 B_2O_3	960
06 a	0,247 Na_2O 0,069 K_2O 0,407 CaO 0,277 MgO	0,561 Al_2O_3	3,197 SiO_2 0,493 B_2O_3	980
05 a	0,229 Na_2O 0,086 K_2O 0,428 CaO 0,257 MgO	0,571 Al_2O_3	3,467 SiO_2 0,457 B_2O_3	1000
04 a	0,204 Na_2O 0,109 K_2O 0,458 CaO 0,229 MgO	0,586 Al_2O_3	3,860 SiO_2 0,407 B_2O_3	1020
03 a	0,182 Na_2O 0,130 K_2O 0,484 CaO 0,204 MgO	0,598 Al_2O_3	4,199 SiO_2 0,363 B_2O_3	1040
02 a	0,157 Na_2O 0,153 K_2O 0,513 CaO 0,177 MgO	0,611 Al_2O_3	4,572 SiO_2 0,314 B_2O_3	1060
01 a	0,134 Na_2O 0,174 K_2O 0,541 CaO 0,151 MgO	0,625 Al_2O_3	4,931 SiO_2 0,268 B_2O_3	1080
1 a	0,109 Na_2O 0,198 K_2O 0,571 CaO 0,122 MgO	0,639 Al_2O_3	5,326 SiO_2 0,217 B_2O_3	1100

Kegelnummer	Chemische Zusammensetzung	Temperatur °
2a	$\left.\begin{matrix} 0{,}085\ Na_2O \\ 0{,}220\ K_2O \\ 0{,}599\ CaO \\ 0{,}096\ MgO \end{matrix}\right\}$ $0{,}652\ Al_2O_3$ $\left\{\begin{matrix} 5{,}687\ SiO_2 \\ 0{,}170\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$	1120
3a	$\left.\begin{matrix} 0{,}059\ Na_2O \\ 0{,}244\ K_2O \\ 0{,}630\ CaO \\ 0{,}067\ MgO \end{matrix}\right\}$ $0{,}667\ Al_2O_3$ $\left\{\begin{matrix} 6{,}083\ SiO_2 \\ 0{,}119\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$	1140
4a	$\left.\begin{matrix} 0{,}043\ Na_2O \\ 0{,}260\ K_2O \\ 0{,}649\ CaO \\ 0{,}048\ MgO \end{matrix}\right\}$ $0{,}676\ Al_2O_3$ $\left\{\begin{matrix} 6{,}339\ SiO_2 \\ 0{,}086\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$	1160
5a	$\left.\begin{matrix} 0{,}028\ Na_2O \\ 0{,}274\ K_2O \\ 0{,}666\ CaO \\ 0{,}032\ MgO \end{matrix}\right\}$ $0{,}684\ Al_2O_3$ $\left\{\begin{matrix} 6{,}565\ SiO_2 \\ 0{,}056\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$	1180
6a	$\left.\begin{matrix} 0{,}013\ Na_2O \\ 0{,}288\ K_2O \\ 0{,}685\ CaO \\ 0{,}014\ MgO \end{matrix}\right\}$ $0{,}693\ Al_2O_3$ $\left\{\begin{matrix} 6{,}801\ SiO_2 \\ 0{,}026\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$	1200
7	$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\}$ $0{,}7\ Al_2O_3 \cdot 7\ SiO_2$	1230
8	$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\}$ $0{,}8\ Al_2O_3 \cdot 8\ SiO_2$	1250
9	$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\}$ $0{,}9\ Al_2O_3 \cdot 9\ SiO_2$	1280
10	$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\}$ $1{,}0\ Al_2O_3 \cdot 10\ SiO_2$	1300
11	$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\}$ $1{,}2\ Al_2O_3 \cdot 12\ SiO_2$	1320
12	$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\}$ $1{,}4\ Al_2O_3 \cdot 14\ SiO_2$	1350
13	$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\}$ $1{,}6\ Al_2O_3 \cdot 16\ SiO_2$	1380
14	$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\}$ $1{,}8\ Al_2O_3 \cdot 18\ SiO_2$	1410
15	$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\}$ $2{,}1\ Al_2O_3 \cdot 21\ SiO_2$	1435
16	$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\}$ $2{,}4\ Al_2O_3 \cdot 24\ SiO_2$	1460
17	$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\}$ $2{,}7\ Al_2O_3 \cdot 27\ SiO_2$	1480
18	$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\}$ $3{,}1\ Al_2O_3 \cdot 31\ SiO_2$	1500
19	$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\}$ $3{,}5\ Al_2O_3 \cdot 35\ SiO_2$	1520
20[1]	$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\}$ $3{,}9\ Al_2O_3 \cdot 39\ SiO_2$	1530

1) Nr. 21—25 werden nicht mehr hergestellt, weil ihre Schmelzpunkte zu nahe beieinander liegen.

Kegel-nummer	Chemische Zusammensetzung	Temperatur ⁰
26	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}$ $7{,}2\ Al_2O_3 \cdot 72\ SiO_2$	1580
27	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}$ $20\ Al_2O_3 \cdot 200\ SiO_2$	1610
28	$Al_2O_3 \cdot 10\ SiO_2$	1630
29	$Al_2O_3 \cdot 8\ SiO_2$	1650
30	$Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2$	1670
31	$Al_2O_3 \cdot 5\ SiO_2$	1690
32	$Al_2O_3 \cdot 4\ SiO_2$	1710
33	$Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$	1730
34	$Al_2O_3 \cdot 2{,}5\ SiO_2$	1750
35	$Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$	1770
36	$Al_2O_3 \cdot 1{,}66\ SiO_2$	1790
37	$Al_2O_3 \cdot 1{,}33\ SiO_2$	1825
38	$Al_2O_3 \cdot 1\ SiO_2$	1850
39	$Al_2O_3 \cdot 0{,}66\ SiO_2$	1880
40	$Al_2O_3 \cdot 0{,}33\ SiO_2$	1920
41	$Al_2O_3 \cdot 0{,}13\ SiO_2$	1960
42	Al_2O_3	2000

Einige dieser Kegel entsprechend der zu erwartenden Ten peratur werden auf dem zu prüfenden Stein oder einem Teil de selben der Reihe nach mit feuerfestem Ton befestigt und der s präparierte Stein an einer Stelle im Ofen, die man von auße beobachten kann, der Erhitzung ausgesetzt. Man beobachtet dan bis zu welcher Nummer die Kegel schmelzen; als Endpunkt gil wenn die wegen ihrer dünnen Form immer zuerst erweichend Spitze, die sich nach einer Seite krümmt, so weit niedergeschmolze ist, daß sie den Stein berührt. Der Schmelzpunkt des letzte Kegels, der noch diese Erscheinung zeigt, wird als die Temperatu bezeichnend angenommen. Man habe z. B. einen Schamottestein der laut Garantie gegen eine Temperatur von Segerkegel 14 (1410⁰ noch beständig sein soll. Man befestigt auf diesem Stein ode einem Teil desselben die Normalkegel 13, 14 und 15 und setzt de Stein im Ofen der Erhitzung aus. Kegel 13 und 14 seien scho niedergeschmolzen, während 15 noch intakt sei. Man antfern nun den Stein aus dem Ofen; ist er intakt geblieben und hat e keine Deformationen erlitten, so widersteht er tatsächlich den Einfluß einer Temperatur entsprechend Segerkegel 14 von etwa 1400⁰. Stehen dieser Bestimmungsweise Schwierigkeiten entgegen so muß man die Bestimmung der Feuerbeständigkeit notwendigerweise im Deville- oder elektrischen Ofen ausführen. Und zwar

verwendet man hierfür Stücke des Schamotteziegels, die man in Prismenform von den Abmessungen 10:10:60 mm mittels einer Handsäge aus dem Ziegel herausschneidet und neben den erforderlichen Segerkegeln in den Ofen einsetzt. Näheres hierüber siehe „Hilfsgeräte für Beaufsichtigung und Vervollkommnung des Betriebes von Ziegeleien und ähnlichen Werken“, Verlag der Tonindustriezeitung Berlin.

Säurebeständigkeit: Die zu untersuchende Probe wird gepulvert und der Teil des Pulvers, der zwischen den Sieben von 64 und 121 Maschen pro qcm bleibt, während 24 Stunden in einem Erlenmeyerkolben der Einwirkung etwa der 10fachen Menge der Säure ausgesetzt, deren Einfluß auf das Tonmaterial untersucht werden soll. Man schüttelt öfters um und filtriert durch ein tariertes Filter. Der Rückstand wird mit heißem Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz der Verlust der angewandten Substanz festgestellt.